



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar
Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Tudományos Diákköri Dolgozat

CO₂ fotoelektrokémiai átalakítása tüzelőanyagokká N-tartalmú vezető polimer elektródokon

KÉSZÍTETTE:

Hursán Dorottya

II. évfolyamos Vegyész mesterszakos hallgató

TÉMAVEZETŐK:

Dr. Visy Csaba professor emeritus

Dr. Janáky Csaba egyetemi tanársegéd

Szeged

2014

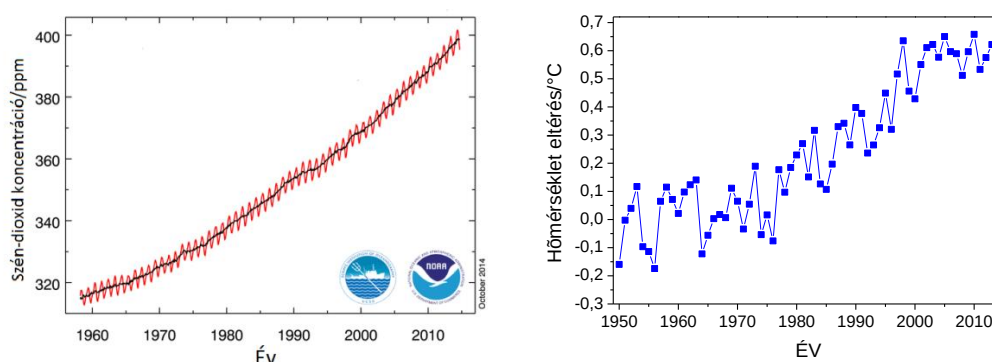
Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	3
2. Irodalmi áttekintés	6
2.1. Elektrokémiai CO ₂ redukció.....	6
2.2. Fotokémiai CO ₂ redukció.....	7
2.3. A CO ₂ fotoelektrokémiai redukciója	8
2.3.1. A félvezető/elektrolit határfelület és a fotoelektrokémiai jelenségek	8
2.3.2. A félvezetővel szemben támasztott követelmények.....	11
2.3.3. A fotoelektrokémiai CO ₂ redukció módszerei	13
2.4. Vezető polimerek a CO ₂ redukcióban.....	17
2.5. Témaválasztás indoklása, célkitűzés	20
3. Kísérleti módszerek	21
3.1. Elektrokémiai módszerek	21
3.1.1. Elektrokémiai polimerizáció	21
3.1.2. Fotovoltammetria.....	23
3.2. Gázkromatográfia-tömegspektrometria (GC-MS).....	24
3.3. Kvarckristály mikromérleg (QCM)	25
3.4. Infravörös spektroszkópia (IR).....	26
3.5. Felhasznált vegyszerek	26
4. Kísérleti rész	28
4.1. A vizsgált vezető polimer rétegek és szintézisük.....	28
4.2. A polimer elektródok fotovoltammetriás vizsgálata	30
4.3. A PANI és a PNMANI részletes fotoelektrokémiai vizsgálata	33
4.4. A CO ₂ redukciós termékek detektálása	35
4.5. A polimer vékonyrétegek CO ₂ adszorpciós tulajdonságainak vizsgálata kvarckristály mikromérleg (QCM) technikával	36
4.6. A PANI és PNMANI CO ₂ adszorpciós vizsgálata infravörös spektroszkópiával	40
4.7. Konklúzió és kitekintés	42

5. Összefoglalás	43
6. Irodalomjegyzék	45
Köszönetnyilvánítás	48

1. Bevezetés

A szén-dioxid légköri mennyisége az ipari forradalom óta folyamatos növekedést mutat. Az iparosodás előtti időkben a természetes szén-ciklus képes volt közel állandó (278 ppm) értéken tartani a szén-dioxid atmoszférikus koncentrációját, napjainkra ez az érték a jelentős mértékű antropogén eredetű emisszió következtében elérte a 398 ppm-et¹. Az üvegházhatású CO₂ mennyiségével párhuzamosan a Föld átlaghőmérséklete is évtizedek óta intenzív növekedést mutat, így egyes vélemények szerint a globális felmelegedésért és az ehhez kapcsolódó klímaváltozásért jelentős mértékben a CO₂ a felelős. Ezért napjaink kiemelt feladata hosszú távon is hatékonyan működő megoldást találni a CO₂ atmoszférikus mennyiségének csökkentésére.



**1. ábra: (A): A CO₂ légköri koncentrációjának változása az 1960-as évektől napjainkig¹
(B): A Föld évi átlaghőmérsékletének eltérése az 1901-2000 időszakban mért
hosszú távú átlagtól (saját ábra a NOAA adatai alapján)².**

Legkézenfekvőbb megoldásnak a megújuló- vagy nukleáris energiaformák használatának az előmozdítása tűnik, azonban ezek egyelőre hozzáférhetőségben, stabilitásban és árban nem tudják felvenni a versenyt a fosszilis tüzelőanyagokkal. Emiatt a figyelem egyre inkább a már kibocsátott CO₂ légkörből való eltávolítására, tárolására és további felhasználására irányul. A szén-dioxid füstgázból való leválasztása és tárolása 80-90%-kal csökkenti az erőművek CO₂-emisszióját, azonban az eljárás energiaigényes, és egyelőre a hosszú távú föld- vagy óceán alatti biztonságos tárolás sem kidolgozott³. Ezzel szemben azok a módszerek, amelyek a CO₂-ot közvetlenül tüzelőanyagokká és egyéb szerves alapanyagokká képesek alakítani, lényegesen nagyobb lehetőséget rejtenek magukban, hiszen amellett, hogy csökkentik a szén-dioxid koncentrációját, hasznosíthatóságuk révén egyúttal mérséklik a fosszilis tüzelőanyagok részesedését az energiaszektorban³.

A CO₂ redukciójára széles körben ismertek hagyományos kémiai módszerek, mint a történeti szempontból is fontos Fischer-Tropsch- és a Sabatier-eljárás; vagy egyéb nagy hőmérsékleten és nyomáson lejátszódó folyamatok, melyek terméke többek között: karbamid,

uretán, karbonsavak, polikarbonátok vagy metanol³. Ezekkel a rendkívül energiaigényes módszerekkel szemben az utóbbi időben egyre inkább előtérbe kerülnek az elektrokémiai eljárások a CO₂ hasznosításában. Ezek közül is előre láthatólag a napenergiát felhasználó módszereknek lesz kiemelkedő szerepük. A napenergia az egyik legtisztább, és gyakorlatilag kimeríthetetlen energiaforrás: egy óra alatt Napból a Földre érkező energia meghaladja az emberiség egy évi energiaigényét. Problémát a napenergia megfelelő hatásfokú átalakítása, valamint a jelenleg használatos technológiák magas ára jelenti. Oláh György, magyar származású Nobel díjas kutató, rámutatott arra, hogy a jövő energiagazdasága akár a metanolon is alapulhat, így kiemelt szerepe van azoknak a CO₂ redukciós eljárásoknak, melyek terméke a metanol⁴. A metanol alapanyaga lehet számos korábban kőolajszármazékokból előállított terméknek és közvetlenül tüzelőanyag-cellákban is felhasználható.

A CO₂ napenergia segítségével történő átalakítására jelenleg három módszer ismert: a fotokémiai, a napelemek által termelt villamos energia segítségével végrehajtott és a fotoelektrokémiai módszerek⁵. A fotokémiai CO₂-redukciót tulajdonképpen mesterséges fotoszintézisnek is tekinthetjük. Ennek során, hasonlóan a természetes folyamathoz, egy molekuláris fotokatalizátor fény hatására nagy energiatartalmú termékekké redukálja a CO₂-ot, miközben a napenergia a kémiai kötések energiájában tárolódik. A napelemek felhasználása a CO₂ redukciójában valójában elektrokémiai redukciót jelent. A napelemek (fotovoltaikus cellák) jellemzően szilárd fázisú eszközök, a napenergiát közvetlenül elektromos energiává alakítják. Ennek a felhasználásával megfelelő elektród felületén a szubsztrát molekula redukálható. A modern fotovoltaikus eszközök egyre nagyobb hatékonysággal működnek, tartósak és hosszú az élettartamuk.

A napenergia CO₂-redukcióban való felhasználásának harmadik típusát a fotoelektrokémiai cellák jelentik. Ezeknek az eszközöknek az alapja a félvezető/elektrolit határfelület. E határfelület struktúrája alkalmas a fény hatására keletkező töltéshordozók szeparálására és redoxi reakciók határfelületen történő lejátszására. Megfelelő hullámhosszú fény hatására a p-típusú félvezetőben keletkező elektronok közvetlenül, vagy egy mediátor molekula (vagy részecske) segítségével redukálják a CO₂-ot. A sikeres fotoelektrokémiai redukció feltétele a megfelelő félvezető anyag megtalálása, aminek segítségével nagy hatékonysággal, minél kisebb energia befektetés mellett, a kívánt terméket nagy szelektivitással nyerhetjük.

Számos félvezető anyag (p-Si, CdTe, InP, GaAs, GaP, FeS₂, Cu₂O) alkalmazhatóságát vizsgálták fotoelektrokémiai CO₂ redukciós reakciókban az utóbbi három évtizedben⁶⁻⁸. Ezek

közül például a GaP és a Cu₂O megfelelő körülmények között igen nagy szelektivitást mutat a metanol képződésének irányába^{7,8}. Azonban eddig még nem sikerült olyan *stabil* félvezető anyagot találni, ami kizárólag napenergia felhasználásával, vizes közegben kellő hatékonysággal képes a CO₂-ot metanollá alakítani. Az eddig vizsgált szerves félvezetők további hátránya, hogy gyakran igen toxikus, nehezen hozzáférhető, drága anyagok. Ezzel szemben szerves félvezető anyagok is ismertek, mint például a vezető polimerek, melyek általában egyszerűen, olcsón előállíthatóak, nem mérgezőek, nagy a környezeti stabilitásuk, kicsi a tömegük és tulajdonságaik könnyen módosíthatóak. Ezek az anyagok szintén lehetőséget nyújthatnak a CO₂ redukciójára.

A vezető polimerek az 1977-es felfedezésük óta a tudományos érdeklődés középpontjában álló anyagok különleges tulajdonságaik, sokrétű felhasználási lehetőségeik miatt. Csak néhány példát kiemelve: változtatható elektromos vezetésüket szenzorokban, fényemittáló diódákban; töltéstároló kapacitásukat akkumulátorokban; optikai tulajdonságaikat elektrooptikai kijelzőkben, intelligens ablakokban, napelemekben használják ki⁹⁻¹². Félvezető jellegük miatt fotoelektrokatalitikus folyamatokban, mint fotoelektrokémiai hidrogén-fejlesztésben¹³ és oxigén-redukciós reakcióban is sikeresen alkalmazzák őket¹⁴. Korábban kutatócsoportunkban is volt példa ilyen jellegű kutatásokra: PEDOT és PEDOT/vas-oxalát, illetve polipirrol/magnetit kompozit fotoelektrokatalitikus tulajdonságait vizsgálták oxigén-redukciós reakcióban^{14,15}.

Bizonyos nitrogén-tartalmú vezető polimerek, mint a polianilin¹⁶ és a polipirrol¹⁷ bizonyítottan *elektrokatalitikus* aktivitást mutatnak a CO₂ redukciójában, de eddig legtöbb esetben szükséges volt egy mediátor molekula alkalmazása a megfelelő hatékonyság elérése érdekében. Továbbá, meglepő módon, a szakirodalomban nem találunk példát vezető polimerek segítségével megvalósított fotoelektrokémiai CO₂ redukcióra. Ennek tükrében igen érdekes és ígéretes kutatási és alkalmazási területet jelenthet a CO₂ fotoelektrokémiai redukciója vezető polimer elektródokon.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Elektrokémiai CO₂ redukció

A CO₂ egy rendkívül stabil, lineáris molekula. Különböző, gyakorlati szempontból értékes termékeké történő átalakítása termodinamikailag nem kedvezményezett. Emiatt a CO₂ redukciójához jelentős energia befektetés, valamint a reakciókörülmények optimalizálása szükséges. Továbbá nagyon gyakran elengedhetetlen katalizátor alkalmazása is. Néhány lehetséges CO₂ redukciós reakció standardpotenciálja az **1. táblázatban** látható¹⁸:

	Elektrodfolyamat	E°/V (vs. NHE)
(1)	$CO_2 + e^- = CO_2^-$	-1,90
(2)	$CO_2 + 2 H^+ + 2 e^- = HCOOH$	-0,61
(3)	$CO_2 + 2 H^+ + 2 e^- = CO + H_2O$	-0,53
(4)	$CO_2 + 4 H^+ + 4 e^- = HCHO + H_2O$	-0,48
(5)	$2 H^+ + 2 e^- = H_2$	-0,42
(6)	$CO_2 + 6 H^+ + 6 e^- = CH_3OH$	-0,38
(7)	$CO_2 + 8 H^+ + 8 e^- = CH_4 + 2 H_2O$	-0,24
(8)	$2 CO_2 + 12 H^+ + 12 e^- = C_2H_5OH + 3 H_2O$	-0,16

1. táblázat: CO₂ redukciós reakciók standard potenciáljai (pH=7, vs. NHE)¹⁸.

A CO₂ egy elektronos redukciója **(1)** igen negatív potenciálon valósul meg, mivel a lineáris molekula átalakulása a „meghajlott” szerkezetű gyök anionná (CO₂⁻) rendkívül energiaigényes folyamat. Azonban a több elektronos redukciós folyamatok ehhez képest energetikailag kedvezőbb körülmények között játszódhatnak le. Ezen reakciók mindegyike az elektrontranszfer mellett protontranszfert is igényel, így elengedhetetlen protonforrást is biztosítani a reakcióhoz. Ezt a szerepet legtöbb esetben a víz tölti be.

Oldószer	CO ₂ oldhatóság/M
Víz	0,033
Acetonitril	0,205
Tetrahidrofurán	0,279
Dimetil-szulfoxid	0,138

2. táblázat: A CO₂ oldhatósága vízben és néhány szerves oldószerben 25°C-on, atmoszférikus nyomáson¹⁹.

A CO₂ redukciója vizes és nemvizes közegben is megvalósítható. A legfőbb különbség a nemvizes oldószerek és a víz között a CO₂ oldhatósága. Nemvizes közegben az oldhatóság akár 7-8-szor is nagyobb lehet¹⁹ (**2. táblázat**). Aprotikus oldószerekben rendszerint kis mennyiségű (1 V/V%) vizet használnak protonforrásként, mely a CO₂ oldhatóságát még nem

befolyásolja. A nemvizes közegek toxikussága, káros környezeti hatásai és rendszerint magasabb árak miatt azonban a víz, mint oldószer használata mindig előnyt élvez.

A termodinamikai nehézségek mellett kinetikai akadályok is fellépnek az egyidejű protonátmenettel járó többelektronos redukciókban, hiszen minden egyes elektron transzfer során le kell győzni egy aktiválási energiagátat is. További problémát jelent, hogy a H^+/H_2 redoxi rendszer standardpotenciálja nagyon közel esik a CO_2 redukciós potenciálokhoz (**1. táblázat**), ezért mindig számolni kell a CO_2 redukcióval versengő hidrogénfejlődéssel is, a folyamat hatékonyságának rovására. Emiatt a szelektivitás növelése egy adott termék irányába, kiemelt fontosságú kérdés.

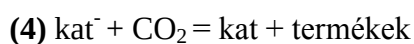
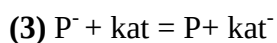
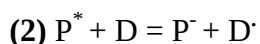
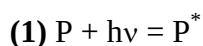
CO_2 redukciója közvetlenül fém elektródok felületén is megvalósítható, azonban a szükséges túlfeszültség általában olyan nagy, hogy gazdasági szempontból nem kedvezőek ezek az eljárások. A jelentős túlfeszültséget ezeken az elektródokon jellemzően a CO_2^- köztitermék képződése okozza²⁰. Megfigyelték, hogy különböző fémek más-más termékek irányába mutatnak szelektivitást. Például Hg és Pb felületén főként hangyasav; Zn, Au, Ag elektródokon CO fejlődik; míg a Cu szénhidrogének, aldehidek és alkoholok képződésében mutat nagy katalitikus aktivitást²¹.

A túlfeszültség csökkentése érdekében számos katalitikus stratégiát dolgoztak ki a CO_2 elektrokémiai redukciójára. Gyakran valamilyen mediátor molekulát (pl. piridin, átmenetifém-komplexek) alkalmaznak az oldatban, melynek segítségével elkerülhető a gyökanyon köztitermék keletkezése²². Másik lehetőség, hogy maga az elektród anyaga katalitikus hatású. Erre példa, hogy Cu_2O -dal módosított Cu elektród felületén a CO_2 redukciója sokkal nagyobb sebességgel és lényegesen kisebb túlfeszültség mellett megy végbe Cu elektródhoz képest. A Cu_2O felületén a metanol nagy szelektivitással képződik¹⁷.

A katalitikus stratégiák mellett a CO_2 redukciós folyamat energiaigényét a napenergia közvetlen hasznosításával lehetne csökkenteni. Erre fotokémiai vagy fotoelektrokémiai eljárások nyújthatnak lehetőséget.

2.2. Fotokémiai CO_2 redukció

A CO_2 homogén fotokatalitikus redukciója az alábbi lépésekből áll⁵:



Egy fotoérzékenyítő anyag (P), mely az UV- vagy látható hullámhossz-tartományban nagy abszorpciós koefficienssel rendelkezik, fény hatására gerjesztett állapotba kerül. Ezt a gerjesztett állapotú érzékenyítőt egy elektrondonor molekula (D) kioltási folyamatban redukálja. A fotoérzékenyítő anyag redukált formája képes hatékonyan elektront átadni a katalizátor (kat) molekulának. Végül a redukált katalizátor a CO₂ molekulához kötődve katalitikus folyamatban kialakítja a redukciós termékeket. Egyes esetekben a fotoérzékenyítő anyag és a katalizátor megegyezik.

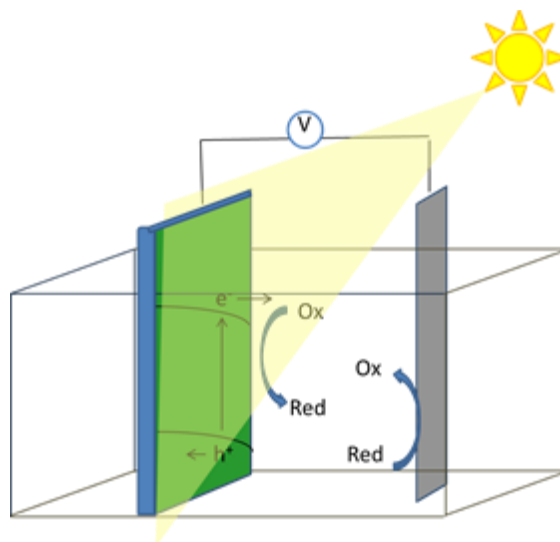
A leggyakrabban alkalmazott érzékenyítő anyagok aromás vegyületek, vagy polipiridin ligandumokkal rendelkező fém-komplexek. Katalizátorként sok esetben makrociklusos Co-, Fe-, és Ni-komplexeket, Ru- és Re- polipiridint vagy szuszpendált fém kolloidokat használnak⁵. A konjugált makrociklusos fémkomplexek előnye, hogy rendszerint jelentős elnyeléssel bírnak a látható fény hullámhossz tartományában, így szükségtelemmé válik az érzékenyítő anyag használata.

A fotokémiai CO₂ redukcióban alkalmazott jelenleg ismert rendszerek még nem elég hatékonyak és kidolgozottak az ipari mértékű felhasználáshoz. További fejlesztések szükségesek a katalitikus rendszerek stabilitásának és a folyamat sebességének növelése érdekében, figyelembe véve, hogy az alkalmazott komplex vegyületek legtöbbször ritka és drága átmenetifémeket tartalmaznak. A homogén fotoredukciós rendszerek további hátránya, hogy szükséges egy donor molekula használata az elektronok biztosításához. Ideális esetben mind az elektron-, mind pedig a protonforrásnak a víznek kellene lennie egy ilyen mesterséges fotoszintetikus folyamatban^{5,23}.

2.3. A CO₂ fotoelektrokémiai redukciója

2.3.1. A félvezető/elektrolit határfelület és a fotoelektrokémiai jelenségek

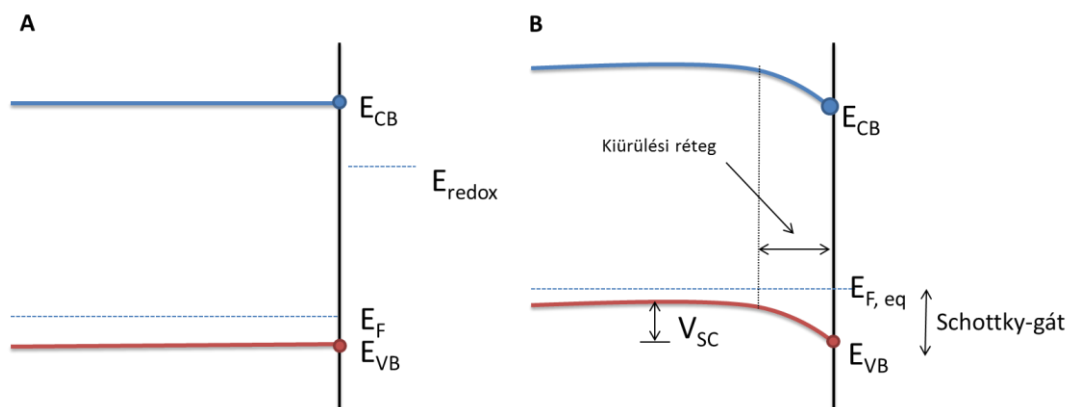
A szén-dioxid fotoelektrokémiai redukciója fotoelektrokémiai-cellákban valósítható meg. A fotoelektrokémiai-cellák egy elektrolit oldatba merülő félvezető munkaelektrodból és egy ellenelektrodból (fém vagy félvezető) állnak. A félvezető elektródot megfelelő hullámhosszú fénnel megvilágítva az oldatban lévő elektroaktív anyag oxidációját vagy redukcióját idézhetjük elő. A folyamat megvalósításában kulcs szerepet játszik a félvezető/elektrolit oldat határfelület²⁴.



2. ábra: Egy fotoelektrokémiai cella sematikus rajza.

A félvezető anyagokban a töltéshordozóknak két típusát különböztetjük meg: a negatív töltésű elektronokat és a pozitív töltésű lyukakat. Az elektronok és a lyukak különböző típusú félvezetőkben eltérő mértékben járulnak hozzá a vezetéshez. Ennek megfelelően többségi és kisebbségi töltéshordozókról beszélhetünk. Amennyiben a többségi töltéshordozók elektronok, n-típusú-, ha lyukak, akkor p-típusú a félvezető. Az n-típusú félvezetőkben a vezetési sávhoz közel eső energiájú donornívók találhatóak, ahonnan a vezetési sávba viszonylag kis energia befektetés hatására az elektromos vezetést biztosító elektronok kerülhetnek. A p-típusú félvezetőkben a vegyértéksávhoz közel akceptor energianívók helyezkednek el, ahova a vegyértéksávból az elektronok ugyancsak viszonylag kis energia hatására is át tudnak kerülni. Ekkor a visszamaradó pozitív töltésű lyukak elmozdulása alakítja ki a vezetést. Mivel fotoelektrokémiai *redukciós* folyamatokban p-típusú félvezetőket alkalmazunk, ezért a következőkben elsősorban a p-típusú félvezetők tulajdonságait vázolom.

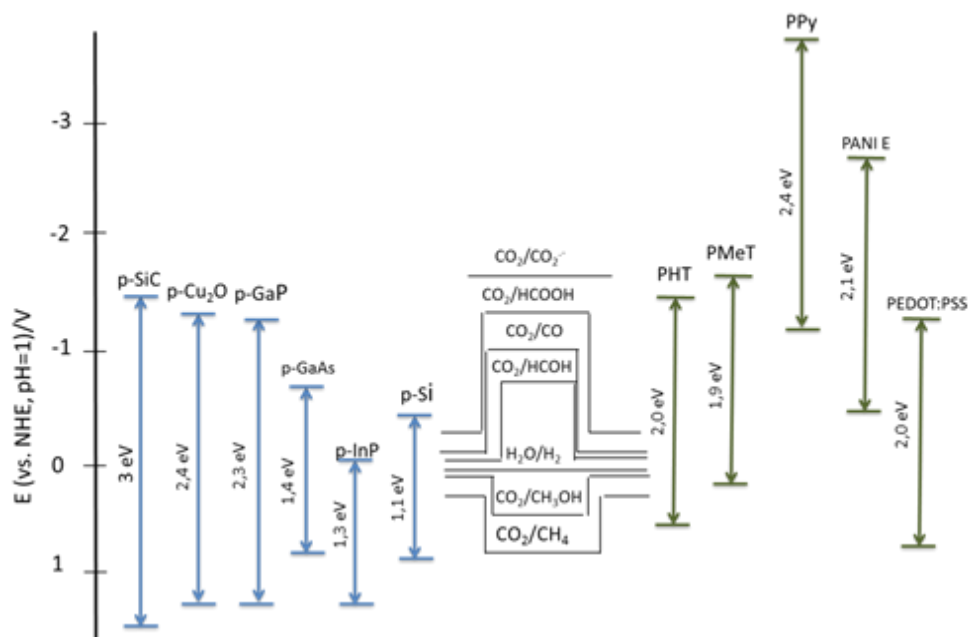
Ha egy szilárd félvezető elektrolit oldattal érintkezik, a két fázis eltérő (elektro)kémiai potenciálja a félvezető sávszerkezetének megváltozását okozza a felületi rétegben (a határréteg a többségi töltéshordozókban elszegényedik, ún. kiürülési réteg alakul ki). A fázishatáron megváltoznak az energiaviszonyok: a félvezető határrétegében spontán módon elektromos tér alakul ki, sávelhajlás figyelhető meg (**3. ábra**). Egy p-típusú félvezetőt tekintve ez azt jelenti, hogy az elektronok energiája a vezetési- vagy a vegyértéksávban, a félvezető belsejében nagyobb, mint a határfelületen. Ez a jelenség teszi lehetővé, hogy p-típusú félvezetőket fotoelektrokémiai redukciós folyamatokban használjunk.



3. ábra Egy p-típusú félvezető az oldattal való érintkezés előtt (A) és után (B).
(E_F : Fermi-szint, CB:vezetési sáv, VB: vegyértéksáv).

Érdeemes röviden áttekinteni a félvezető/elektrolit határfelületen kialakuló fontosabb, jellemző potenciálértékeket. A félvezetőn belül a potenciálesés (V_{SC}) a vezetési sáv (vagy vegyértéksáv) tömbfázisbeli és a határfelületen mért potenciáljának a különbségével egyezik meg ($V_{SC}=E_{CB}^s-E_{CB}=E_{VB}^s-E_{VB}$). Az egyensúlyi Fermi-szint ($E_{F,eq}$) és a vegyérték sáv határfelületen mérhető potenciálja közötti energiakülönbséget hívjuk Schottky-gátnak. A félvezetők fotoelektrokémiai tulajdonságainak jellemzésére továbbá igen gyakran használják a sima sáv (flat band, E_{fb}) potenciált. Ez az a külső potenciál, melynél nincs elektromos tér a félvezetőn belül, vagyis a sávok elhajlása nem következik be a határfelületen. E_{fb} értékét többek között elektrokémiai impedancia spektroszkópiával, konkrétan kapacitásméréssel lehet meghatározni (Mott-Schottky ábrázolás)²⁵.

Ha a félvezetőt olyan hullámhosszú fénnyel sugározzuk be, melynek energiája nagyobb, mint a tiltott sáv szélessége, a vegyértéksávból elektronok lépnek át a vezetési sávba, töltéshordozók jönnek létre. A p-típusú félvezető/elektrolit határfelületen kialakult energiaviszonyok miatt az elektronok a vezetési sávban az elektrolit felé mozdulnak, lehetőséget teremtve ezzel a felületen adszorbeálódott, vagy az oldatban található elektroaktív komponensek redukálására. A vezetési sávban visszamaradó lyukak vándorlása éppen ellenkező irányba, a tömbfázis belseje felé történik. A vezetési sávba kerülő elektronok csak abban az esetben képesek az oldatban lévő elektroaktív részecskére átkerülni és redukálni azt, ha az elektrokémiai potenciáljuk negatívabb, mint az oldatban jelenlévő redukálható anyagoké (termodinamikai feltétel). Emiatt egy fotoelektrokémiai reakció tervezésekor elengedhetetlen a félvezető sávpozícióinak pontos ismerete (4. ábra).



4. ábra: Néhány szervesetlen félvezető és vezető polimer sávpozíciója a normál hidrogénelektrodhoz (NHE) képest⁵.
(Az ábra a 5. hivatkozásban szereplő ábra alapján készült.)

Látható, hogy míg a $\text{CO}_2/\text{CO}_2^{\cdot-}$ redoxi pár elektrokémiai potenciálja a legtöbb félvezető vezetési sávja felett helyezkedik el, az egyidejű proton átmenettel járó többelektronos redukciók számos félvezető tiltott sávján belül találhatóak, lehetőséget teremtve ezzel a CO_2 fotoelektrokémiai redukciójára.

2.3.2. A félvezetővel szemben támasztott követelmények

A fotoelektrokémiai CO_2 redukció hatékony kivitelezése érdekében a félvezetőnek több fontos követelménynek kell megfelelnie:

1. A tiltott sáv megfelelő szélessége: Amellett, hogy a félvezető vezetési sávjának negatívabb potenciállal kell rendelkeznie, mint az adott redoxi rendszer elektrokémiai potenciálja, további fontos elvárás a félvezetővel szemben, hogy a tiltott sáv szélessége lehetőleg minél jobban megfeleljen a napsugárzás spektrumának. Ahhoz, hogy egy félvezető a napfény jelentős hányadát képes legyen abszorbeálni, a tiltott sáv szélességének ideális esetben az 1-2,2 eV tartományba kell esnie²⁶. Amennyiben a tiltott sáv energiája ennél nagyobb, megoldást jelenthet érzékenyítő anyagok (pl. festékanyagok) rögzítése a rendszerben, melyek elnyelése a látható tartományba esik. Az sem előnyös azonban, ha túl keskeny a tiltott sáv, mivel ekkor a töltéshordozó rekombinációja jelentős mértékűvé válhat, illetve az abszorbeált energia nagy része hő formájában elveszhet.

2. Hatékony töltéstranszport a félvezetőn belül: A megvilágítás hatására képződő elektronoknak (fotoelektronok) rövid időn belül el kell érniük a félvezető/elektrolit

határfelületet, illetve a lyukaknak külső áramkörön keresztül az anódra kell kerülniük. A félvezető határrétegének olyan struktúrával kell rendelkeznie, melyben a kisebbségi töltéshordozók mobilitása nagy, míg a többségi töltéshordozóknak az oldatba való jutása gátolt. A p-típusú félvezetők esetén tehát minél nagyobb az elektronok mobilitása, annál nagyobb a mérhető redukciós fotoáram. (A töltéshordozók mobilitásának csökkenése növeli a rekombináció lehetőségét.) Ezt nanostrukturált félvezető anyagok alkalmazásával lehet elősegíteni.

3. Gyors töltés transzfer a félvezetőről a CO₂ molekulára: A félvezető vezetési sávjának- és a redukálendő részecske potenciáljának relatív elhelyezkedése csupán a fotoelektrokémiai redukció termodinamikai lehetőségét adja meg. Számos olyan rendszer ismert, ahol annak ellenére, hogy a folyamat termodinamikailag lehetséges, a redukció közvetlenül mégsem megy végbe kinetikai akadályok miatt. Ilyen esetekben megoldást jelenthet elektrokatalizátorok vagy mediátor molekulák alkalmazása a határfelületen vagy az oldatban, melyek csökkentik a folyamat aktiválási energiáját⁵.

4. Szelektivitás a kívánt termék irányába: A közel eső redukciós potenciálok miatt **(4. ábra)** a proton redukció és a CO₂ redukciós folyamatok között mindig versengés van. Továbbá a CO₂ redukciója önmagában szintén változatos termékekhez (CO, CH₄, hangyasav, formaldehid, metanol, esetleg nagyobb szénatomszámú alkoholok) vezethet⁵.

A szelektivitást a Faraday-hatékonysággal (FE) szokás kifejezni, ami megmutatja, hogy az elektrokémiai folyamat során áthaladt elektronok hányad része fordítódott az adott termék képződésére⁵:

$$FE = \frac{(\text{termék anyagmennyisége})}{(\text{áthaladt elektronok anyagmennyisége})} \cdot (\text{elektródreakcióban részt vevő elektronok száma})$$

Gyakorlati haszna elsősorban azoknak a CO₂ redukciós folyamatoknak lehet, ahol egy adott termék nagy szelektivitással képződik. A szelektivitás növelése elérhető a félvezető anyagi minőségének módosításával, bizonyos mediátor molekulák alkalmazásával, az alkalmazott potenciál változtatásával, vagy a szubsztrát molekulának az elektród közelében való tartózkodási idejének növelésével (adszorpció fontossága).

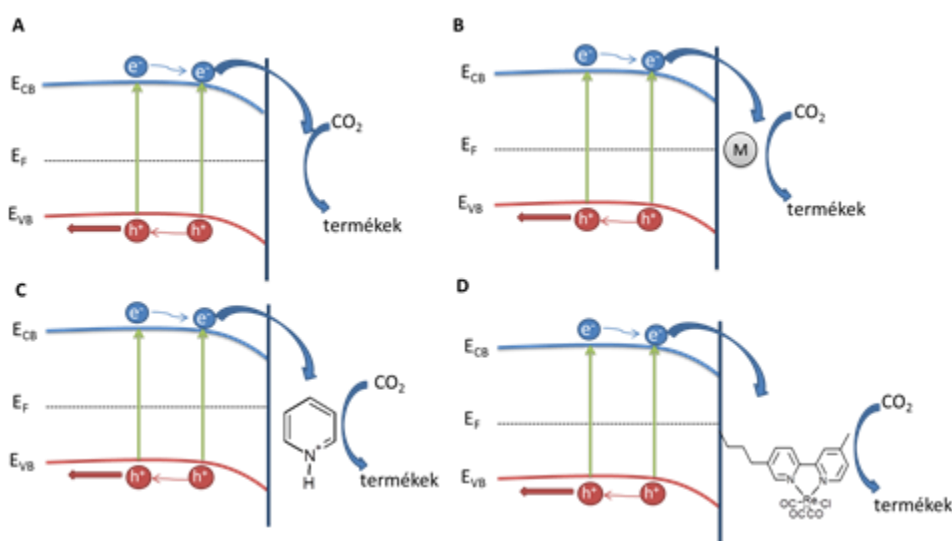
5. A fotokatód stabilitása: A félvezető degradálódása kémiai, elektrokémiai vagy fotoelektrokémiai korrózió során is bekövetkezhet. Kémiai korrózió során a félvezető anyaga az oldat valamely komponensével lép kémiai kölcsönhatásba. Elektrokémiai korrózióról akkor beszélünk, ha a redukció során alkalmazott potenciáltartományon a fotokatód anyagát érintő elektródreakciók is lejátszódhatnak (pl. CuO és Cu₂O redukciója elemi rézzé²⁷). A fotoelektrokémiai korróziót a megvilágítás hatására keletkező elektronok és lyukak által

kiváltott, az elektródot érintő nem kívánt mellékreakciók okozzák. Ez a hatás főként az n-típusú félvezetőket érinti a felületre kerülő lyukak oxidáló hatása miatt, míg p-típusú félvezetők esetén az elektronok inkább védelmet nyújthatnak oxidatív korróziós folyamatokban. (ugyanakkor pl. a Cu_2O redukciója elemi rézzé lejátszódhat megvilágítás hatására). A stabilitás vizsgálata kulcskérdés egy fotoelektród alkalmazása során, hiszen ipari mértékű felhasználás csak hosszú élettartamú félvezető esetén lehetséges.

2.3.3 A fotoelektrokémiai CO_2 redukció módszerei

A CO_2 heterogén fotoelektrokémiai redukciójának megvalósítására jelenleg négy különböző megközelítés ismert⁵ (5. ábra):

- Közvetlen heterogén CO_2 redukció a félvezető/elektrolit határfelületen (A)
- Heterogén redukció egy p-típusú félvezetőhöz rögzített heterogén elektrokatalizátor részvételével (B)
- A CO_2 homogén redukciója egy olyan molekuláris katalizátor által, mely a félvezető határfelületén redukálódott (C)
- Heterogén redukció a félvezető felületéhez kötött molekuláris katalizátor segítségével (D)



5. ábra: A fotoelektrokémiai CO_2 redukció alapvető módszerei⁵.
(Az ábra a 3-as hivatkozásban található ábra alapján készült.)

A CO_2 redukciója megtörténhet közvetlenül a félvezető/elektrolit határfelületen, ha a fény hatására a vezetési sávba kerülő elektronok képesek közvetlenül az oldatban lévő, illetve az elektród felületén adszorbeálódott CO_2 molekulára jutni. Vizes és nemvizes közegben egyaránt számos példát találhatunk az irodalomban ilyen jellegű rendszerben végrehajtott CO_2 redukcióra, azonban eddig még nem sikerült olyan rendszert kifejleszteni, amely az összes, az

előbbiekben felsorolt, a félvezetővel szemben támasztott követelménynek eleget tesz. Különösen igaz ez azokra a félvezető felületekre, melyeken nagy szelektivitással képződik a metanol. Az 1970-es évek óta ezek a rendszerek széleskörű vizsgálatok tárgyát képezik. A következőkben ezekből az eredményekből szeretnék néhányat illusztrációképpen kiemelni.

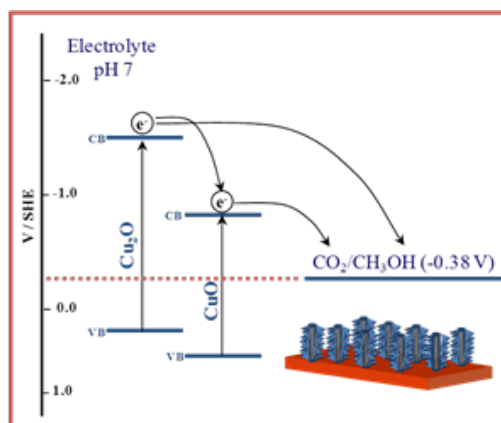
A CO_2 fotoelektrokémiai redukciójában $\text{p}^+/\text{p-Si}$ felület semleges pH-n ideálisnak mutatkozott stabilitását, robosztusságát tekintve. A p-Si tiltott sávjának szélessége (1,1 eV) a félvezetők közül az egyik legkedvezőbb a napsugárzás energiájának kihasználása szempontjából. Termékként döntően hangyasav keletkezett, azonban a szükséges túlfeszültség értéke rendkívül nagyra mutatkozott a gazdaságos felhasználáshoz. Az elektrolízist még negatívabb potenciálon végrehajtva a képződő hangyasav mennyisége növekedett, de ezzel párhuzamosan a CO_2 redukciójával versengő proton redukció is előtérbe került⁶.

CO -t és hangyasavat p-CdTe és p-InP elektródon is állítottak elő fotoelektrokémiai úton CO_2 -ból (-1,2 V vs. SCE). Azt is megmutatták, hogy tertaalkil-ammonium elektrolit használatkor a CO_2 redukciójával versengő proton redukció visszaszorul az elektród növekvő hidrofób karakterének köszönhetően. A redukciós potenciál növelése csökkentette a szelektivitást a CO -ra nézve, míg a hangyasavra és a hidrogénre nézve növelte. Hasonló hatással volt a termékösszetételre a karbonát-elektrolitok használata is⁵.

A CO_2 vízben való oldhatóságának növelése érdekében atmoszférikusnál nagyobb nyomás alkalmazása mellett is hajtottak végre CO_2 redukciót többek között p-GaAs és p-GaP elektródokon. Az alkalmazott potenciál változtatásával változott a termékösszetétel is: a negatívabb potenciálérték hangyasav képződésének kedvezett, míg a formaldehid mennyisége szinte teljesen visszaszorult²⁸.

Az előbb említett fotoelektródok többségét nemvizes közegben is vizsgálták a CO_2 oldhatóságának növelése érdekében. A leggyakrabban alkalmazott nemvizes oldószerek a dimetil-formamid, dimetil-szulfoxid, propilén-karbonát és az acetonitril. A p-típusú Si, InP, GaAs és GaP fotokatódokon nemvizes közegben a fő termék a CO ⁵.

Az előbbi példákban kitűnik, hogy az eddig vizsgált rendszerek a fényenergia mellett jelentős mennyiségű elektromos energiát is igényelnek (nagy túlfeszültség értékek), az alkalmazott körülmények igen jelentős hatással vannak a szelektivitásra, továbbá a termékek közül a kételektronos redukciós termékek (CO és HCOOH) dominálnak az összetettebb és gyakran hasznosabb termékekkel szemben. A közelmúltban azonban sikerült kidolgozni egy érdekes $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ hibrid rendszert, amely metanolra nézve 95%-os Faraday-hatékonysággal működik vizes közegben, 150 mV-tal pozitívabb potenciálon, mint a $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ redoxi pár standard potenciálja²⁹.



6. ábra: A CuO/Cu₂O rendszer sávszerkezete és a CO₂ redukció folyamata⁷

A fotokatód előállításánál először hőkezeléssel nanostrukturált CuO-t hoztak létre egy réz lemezre, majd a Cu₂O-t elektrokémiai úton választották le a CuO felületére. A CO₂ hatékony redukciója metanollá a két oxid-fázis kedvező elhelyezkedésű sávpozícióinak köszönhető. A Cu₂O vezetési sávja a CuO vezetési sávja fölött (negatívabb potenciálnál) helyezkedik el, emiatt a Cu₂O-ról az elektronok a CuO vezetési sájába juthatnak. A Cu₂O nemcsak a CuO-dal, hanem az elektrolittal is közvetlenül érintkezik, így a megvilágítás hatására a Cu₂O vezetési sájába kerülő elektronok közvetlenül is képesek a CO₂-ra kerülni. Nagy valószínűséggel a fotoredukciónak ez a kettős lehetősége járul hozzá a Cu₂O-hoz képesti megnövekedett fotoelektrokémiai teljesítményhez⁷.

A CO₂ redukció hatékonyságának és sebességének növelése érdekében számos kísérlet született a félvezető elektród katalitikus hatású anyagokkal való módosítására. Fém részecskék katalitikus aktivitása – megfelelő körülmények között – átvihető a félvezetőre fotofeszültség csökkenése nélkül^{5,23}. A protonredukcióra nézve nagy túlfeszültséggel rendelkező fémek, mint az ólom és a cink, növelték a p-GaP fotokatód hatékonyságát a CO₂ redukcióban (a termékek oxálsav, hangyasav és CO voltak)³⁰. A Cu/p-Si elektródon lehetséges a CO₂ redukciója CO-on és HCOOH-n túl változatos termékekké, a Cu elektrokatalitikus hatásának köszönhetően. A módosított fotokatódon a különböző redukációs folyamatok, mintegy 500 mV-tal pozitívabb potenciálon játszódnak le a fém elektródhoz képest⁵.

A félvezető/elektrolit határfelület stabilizálásának és a fotoelektrokémiai CO₂ redukció megvalósításának másik lehetősége homogén katalizátoroknak az alkalmazása az oldatban. Ezek a molekulák mediátorként képesek működni a félvezető és a CO₂ között. A félvezetőről az elektronokat hatékonyan képesek felvenni és homogén reakcióban továbbadni a CO₂ molekulának. Molekuláris katalizátorok alkalmazása csökkenti a túlfeszültséget azáltal, hogy stabilizálja az átmeneti terméket. A homogén katalizátor szerepét betölthetik többek között

makrociklusos fém-komplexek vagy szerves molekulák (tetraalkil-ammonium sók, aromás nitrilek és észterek, piridínium származékok, stb.)³¹.

A fém-komplexek homogén fotoredukciós folyamatokban mutatott katalitikus hatását kihasználva számos példát találhatunk a szakirodalomban ilyen jellegű komplexek fotoelektrokémiai CO₂-redukcióban való alkalmazására is. Többek között tetraazomakrociklusos fém komplexeket, Re-bipiridil komplexeket, és Ni-ciklámot is alkalmaztak mediátorként. A Ni-ciklám segítségével p-GaP felületen a CO₂ szelektív redukciója CO-dá csupán 200 mV túlfeszültséget igényelt.

A szerves mediátorok közül a piridínium kation³² az egyik legelterjedtebben alkalmazott homogén katalizátor a CO₂ redukciójában. Bebizonyították, hogy a CO₂ hat elektronos redukciója metanollá elősegíthető az egyszerű, egy elektronos töltés transzfer képességgel rendelkező piridin katalizátor alkalmazásával. A katalitikus hatás mind fém-, mind pedig félvezető elektródok alkalmazása során jelentkezik. A javasolt mechanizmus szerint a CO₂ redukciója lépésenként megy végbe a kételektronos hangyasav és a négyelektronos formaldehid redukciós köztitermékek részvételével³². Pd és Pt katalizátorok felületén a piridínium-katalizált CO₂ redukció mindössze 200 mV túlfeszültséget igényel, ami igen nagy előrelépést jelent a korábban fém elektródon tapasztaltakhoz képest⁵.

Egy p-típusú GaP fotokatódon piridin katalizátor jelenlétében közel 100 %-os Faraday-hatékonysággal sikerült metanolt előállítani 300 mV-tal pozitívabb potenciálon a CO₂/CH₃OH rendszer termodinamikai potenciáljához képest. Ez volt az első olyan fotoelektrokémiai CO₂ redukciós módszer, amely nem igényelt külső elektromos energiát, hanem a folyamatot nagy részben a fény energiája hajtotta. A rendszer igen stabilnak is mutatkozott, a mért fotoáram akár 30 órás elektrolízist követően sem csökkent jelentősen. A piridínium kation kulcs szerepét mutatja, hogy hiányában, azonos körülmények között metanol képződését nem lehetett megfigyelni³³.

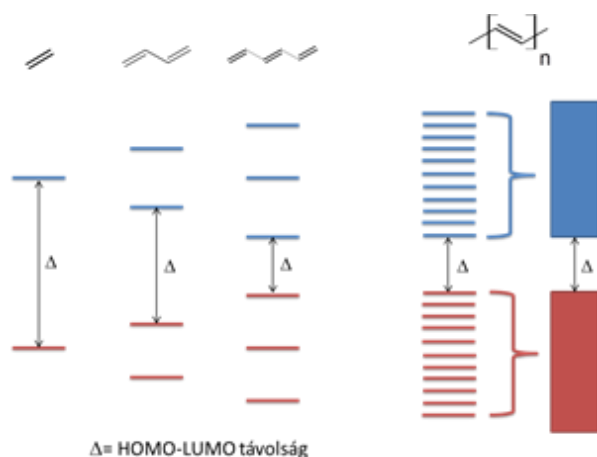
A tetraalkil-ammonium sók szintén hatékonyak a CO₂ redukció katalizálásában. A tetraalkil-ammonium ion hidrofób mikrokörnyezetet teremt az elektród közelében, elősegítve elsősorban a CO-dá történő szelektív redukciót. Továbbá ezek az ionok a redukciót az egy elektronos redukcióban keletkezett ammónium-gyök által is képesek katalizálni³¹.

A homogén katalizátorok szelektivitásának és hangolhatóságának, illetve a heterogén katalizátorok előnyös tulajdonságainak (robosztusság, könnyű elválaszthatóság) ötvözése miatt a fotoelektrokémiai CO₂ redukciós folyamatokban is megjelent az igény a homogén katalizátorok szilárd felületekhez való rögzítésére. Ezek a módosított elektródok számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek: megakadályozzák a molekuláris katalizátor

aggregálódását, hatékony elektrontranszfert tesznek lehetővé a félvezető és a katalizátor között, vízben oldhatatlan molekuláris katalizátorok vizes közegben is alkalmazhatóak lesznek, továbbá mind az elektródnak, mind pedig a katalizátor molekulának nő a stabilitása. A molekuláris katalizátor rögzítése több módon lehetséges, például elektrosztatikusan, adszorpcióval, kovalens kötással. Azonban e területen még számos megoldandó feladat van, különös tekintettel a katalitikus helyek hozzáférhetősége, aktivitása és stabilitása terén⁵.

2.4. Vezető polimerek a CO₂ redukcióban

Az elektronvezető polimerek egy speciális, az utóbbi 30 évben széles körben tanulmányozott csoportját képezik a polimereknek. A hagyományos polimerekhez, műanyagokhoz képesti különleges, eltérő tulajdonságaikat szabályozható elektromos vezetésüknek köszönhetik. Felfedezésük óta igen elterjedten alkalmazzák őket önállóan és kompozitjaik formájában többek között korrózióvédelmi célokra, gázérzékelők, intelligens ablakok, fényemittáló diódák készítésére, illetve félvezető tulajdonságaikat is kihasználják napelemekben és tüzelőanyag-cellákban⁹⁻¹². A vezető polimerek egyik legérdekesebb tulajdonsága, hogy alkalmasak bizonyos elektródreakciókat katalizálására³⁴. Ennek a katalitikus hatásnak a vizsgálata egy intenzíven fejlődő kutatási terület, ami számos gyakorlati alkalmazás kiteljesedéséhez járulhat hozzá.



8. ábra: A sávszerkezet fokozatos kialakulása a vezető polimerek lánc hosszának növekedésével

A vezető polimerek p-típusú félvezetők, fotoelektrokémiai tulajdonságait már az 1990-es évek óta vizsgálják. Félvezető tulajdonságaikat értelmezhetjük a molekulapálya-elmélet segítségével is (8. ábra). Kisebb polimerizációfoknál egyedi molekulákként kezelhetjük őket, ekkor energiaszintjeiket a molekulapályák adják. A lánc hossz növekedésével és a megfelelő közel eső energiájú molekulapályák átfedése miatt a HOMO-LUMO távolság fokozatosan csökken és kialakul a félvezetőkre jellemző sávszerkezet²⁶.

A vezető polimereket, félvezető sajátosságait kihasználva és figyelembe véve a szerves félvezetőkkel szemben mutatott előnyös tulajdonságait (egyszerű, gyakran olcsó előállítás, környezeti stabilitás, könnyű megmunkálhatóság, nagy felületi bevonatok készítésének lehetősége), egyre elterjedtebben vizsgálják különböző (foto)elektrokémiai reakciók megvalósításában³⁵. A p-típusú félvezetőknek megfelelően alapvetően redukációs folyamatokban használhatóak. Oxigén redukációs reakcióban többek között PEDOT és kompozitjainak fotoelektrokatalitikus viselkedését használták ki, míg polianilint fotoelektrokémiai hidrogén fejlesztésben alkalmaztak^{13,15}. Fotoelektrokémiai CO₂ redukációs folyamatban eddig még nem vizsgáltak vezető polimereket, de elektrokémiai CO₂ redukációs folyamatban több példát is találhatunk vezető polimer elektródok alkalmazására^{16,17,36,37}.

A CO₂ elektrokémiai redukációjában néhány nitrogén-tartalmú polimer (polipirrol, polianilin) bizonyítottan katalitikus aktivitást mutat^{16,17}. A nitrogén-tartalom szerepe nagy valószínűséggel központi fontosságú kérdés a CO₂ redukációjában, hiszen a N-tartalmú polimerek (pl. poliimine) jelenleg a CO₂ legjobb ismert szilárd fázisú adszorbensei közé tartoznak⁴. Az adszorpció következtében a CO₂ molekula hosszabb ideig tartózkodik az elektród közvetlen közelében, ami feltételezhetően megkönnyíti a többszörös elektron- és protontranszfert, hozzájárulva a többelektronos redukációs termékek (formaldehid, metanol, metán) képződéséhez.

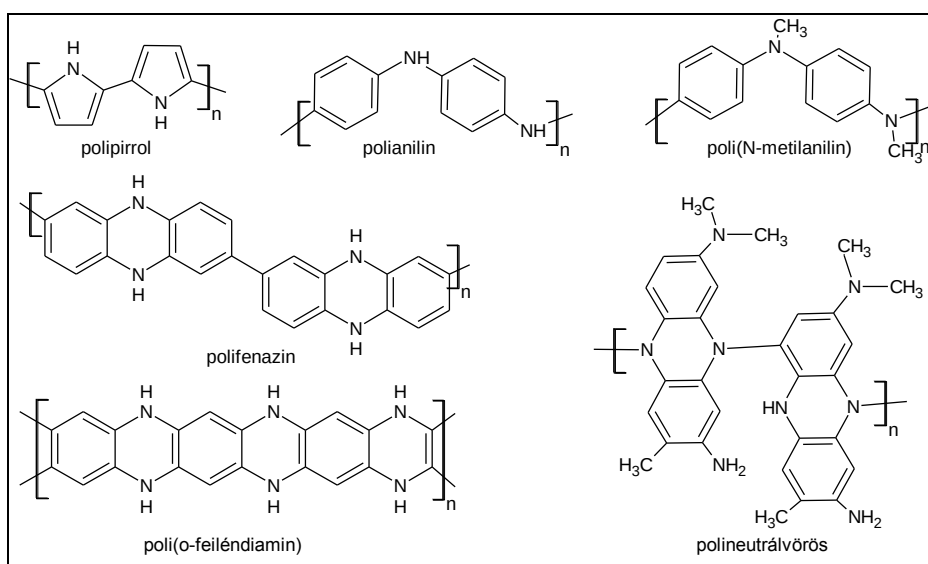
Egy berlini kék filmből és polianilin rétegből álló módosított elektródot fejlesztettek ki a CO₂ elektrokémiai redukációjára, mely jelentősen lecsökkentette a fém elektródokon adott termékek keletkezéséhez szükséges túlfeszültséget. A katalitikus hatást tovább erősítették egy vas-komplexnek a polianilin rétegbe történő immobilizálásával. A keletkező redukációs termékek között váratlan módon jelentős mennyiségű nagy szénatomszámú vegyületet figyeltek meg. Míg önmagán a platinán és a szerves félvezetővel módosított elektródon hidrogén és a hangyasav fejlődés dominált, a polianilin jelenlétében összetettebb, nagyobb szénatomszámú termékek, mint a metanol, etanol, aceton és a tejsav keletkezése volt a jellemző³⁶.

Polipirrolt és egy kobalt-komplexszel képzett kompozitját nemvizes közegben is vizsgálták a CO₂ elektrokatalitikus redukációjában. A vizsgálatok során mindkét esetben fő terméként hangyasavat kaptak. A polipirrol szerepét első sorban a szubsztrát molekula adszorpciójában való részvételének tulajdonították, megkönnyítve ezzel a H-atomok transzportját a CO₂-ra¹⁷.

A szakirodalomban nagyon kevés olyan elektrokémiai CO₂ redukációs folyamatot írtak le, melyben a redukció közvetlenül, mediátor molekula nélkül történik meg. Ezek közül egy

kísérlet szerves, nitrogén tartalmú, imidazol és bipyridin egységekből álló polimerek vizsgálatára irányult. Termékek detektálása nem történt, de a folyamat hasonlóságot mutatott a homogén fázisú piridin-katalizált rendszerekkel. A bipyridínium nitrogének elektrokatalitikus helyként szolgáltak a CO₂ megkötésében és redukciójában³⁷.

A vezető polimerek elektrokatalitikus hatása a CO₂ redukciójában és az egyéb redukciós (oxigén-, protonredukció) folyamatokban mutatott fotoelektrokatalitikus aktivitása felveti a lehetőségét fotoelektrokémiai CO₂ redukcióban való felhasználásukra. Erre a célra legígéretesebbnek a feltehetően jó CO₂ adszorpciós képességgel rendelkező N-tartalmú polimerek (polianilin, polipirrol) tűnnek. Ezeknek a vezető polimereknek a szerepe sokrétű lehet a fotoelektrokémiai CO₂ redukcióban, hiszen azon túl, hogy adszorbeálják a széndioxidot, betöltik a fotokatód szerepét és molekuláris katalizátorként is funkcionálnak.



9. ábra: Néhány N-tartalmú vezető polimer szerkezete.

A CO₂ adszorpciója különböző vezető polimereken egy eddig szintén nem vizsgált terület. A CO₂ jelenleg ismert szilárd fázisú adszorbensei között kiemelt szerepük van különböző N-tartalmú, porózus polimer struktúráknak^{38,39}. Számos N-tartalmú polimert, illetve N-tartalmú csoportokkal (amin, imin) funkcionizált szén- vagy szilícium alapú adszorbens CO₂-adszorpciós tulajdonságát vizsgálták már, azonban az adszorpció pontos mechanizmusára, illetve a nitrogén kémiai környezetének szerepére nem adtak egyértelmű magyarázatot⁴⁰.

Az előbbieken összefoglalt, a szakirodalomban fellelhető eredményekből kiindulva a vezető polimerek fotoelektrokémiai CO₂ redukcióban való alkalmazása és ezzel összefüggésben CO₂ adszorpciós tulajdonságaik vizsgálata egy újszerű, széleskörű lehetőségeket magában rejtő és nagy potenciális eredményekkel járó kutatási terület lehet.

2.5. Témaválasztás indoklása, célkitűzés

A Szegedi Tudományegyetem Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszékének Elektrokémiai Csoportja az 1980-as évek óta foglalkozik szerves vezető polimerekkel kapcsolatos kutatásokkal. Kezdetben a vezető polimerek előállításával, vezetési mechanizmusuk, redoxi átalakításuk megismerésével, majd különböző tulajdonságú vezető polimer kompozitok előállításával foglalkoztak. A közelmúltban új kutatási irányként, az MTA-SZTE „Lendület” Fotoelektrokémiai Kutatócsoport keretein belül megjelent különböző szerves és szervetlen félvezető anyagok energiatermelésben való alkalmazása.

Tudományos diákköri munkám során célul tűztük ki vezető polimer fotokatódok előállítását és vizsgálatát CO_2 fotoelektrokémiai redukciójában. Ilyen jellegű kutatásra az irodalomban nem találhatunk példát, ezért szeretnénk megvizsgálni, hogy a vezető polimerek mutatnak-e a már vizsgált szervetlen félvezetőkhez hasonló fotoelektrokatalitikus aktivitást a CO_2 redukciójában.

Terveink között szerepel különböző összetételű és szerkezetű vezető polimerek CO_2 redukcióban mutatott aktivitásának vizsgálatával fényt deríteni a folyamat mechanizmusára. A különböző vezető polimer elektródok elsődleges vizsgálatát fotovoltammetriás módszerrel kívánjuk elvégezni, majd a redukciós folyamat során keletkező termékek detektálását GC-MS technikával tervezzük.

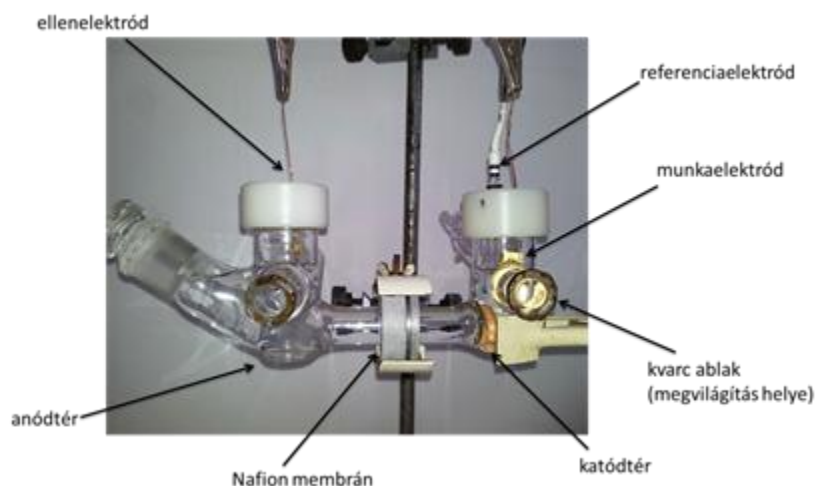
A vezető polimerek szerkezete és a CO_2 redukciós fotoelektrokatalitikus aktivitása közötti összefüggés felderítése érdekében a fotoelektrokémiai vizsgálatokkal párhuzamosan a polimerek CO_2 adszorpciós tulajdonságait is meg kívánjuk vizsgálni. Az így kapott fotokatódok megalapozhatják egy hibrid, szervetlen félvezető/vezető polimer fotokatódon alapú CO_2 redukciós fotoelektrokémiai cella kialakítását.

3. Kísérleti módszerek

3.1. Elektrokémiai módszerek

Az elektrokémiai és fotoelektrokémiai vizsgálatokat háromelektródos elektrokémiai cellában hajtottuk végre. Munkaelektrodként arany lemezt használtunk, melynek felületére elektrokémiai úton választottuk le a polimer rétegeket. A munkaelektrod potenciálját vizes közegben a közvetlenül mellette elhelyezett másodfajú Ag/AgCl/3M NaCl referenciaelektroddhoz képest mértük, melynek potenciálja +200 mV a standard hidrogén elektroddhoz képest. A dolgozatban szereplő mérési eredményeknél minden potenciál értéket ehhez viszonyítva adok meg. Az ellenelektrod platina lemez volt.

A fotoelektrokémiai méréseket egy egyedi kialakítású, zárt, a katód és anódtér elválasztására alkalmas cellában végeztük (10. ábra). A két cellatér szeparálására egy Nafion N-117 ioncserélő membránt használtunk, melyen keresztül csak protontranszfer mehet végbe, így a két cellatérben lejátszódó folyamatok nem befolyásolják egymást. A munkaelektrod megvilágítása egy kvarc ablakon keresztül történt.



10. ábra: Az egyedi kialakítású fotoelektrokémiai cella.

Az elektrokémiai méréseket egy Autolab PGSTAT10 készülékkel végeztük. A fotoelektrokémiai mérésekhez egy Hamamatsu L8251 300 W maximális teljesítményű Xe-Hg lámpát használtunk.

3.1.1 Elektrokémiai polimerizáció

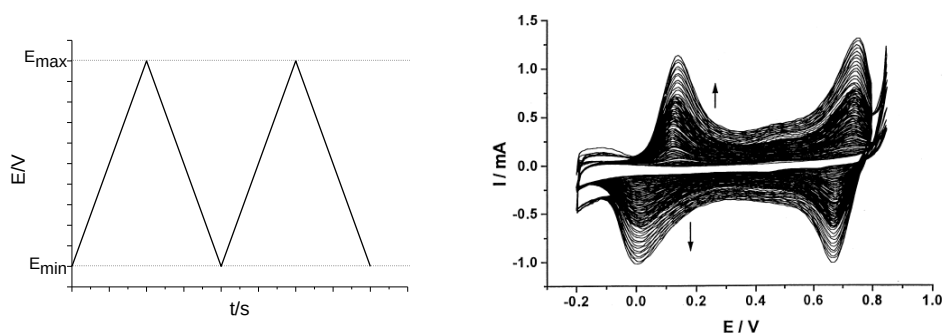
Munkám során a polimer rétegek szintézisét elektrokémiai úton valósítottuk meg. Az elektrokémiai polimerizáció sztatikus és dinamikus módszerekkel egyaránt lehetséges,

különböző monomereknél eltérő módszerek bizonyulnak eredményesnek. Három alapvető módszer ismert.

Galvanosztatisztikus polimerizáció alkalmazásakor az áramerősséget tartjuk állandó értéken és a munkaelektrod potenciáljának időbeli változását mérjük. A konstans áramerősség miatt a polimer növekedése állandó sebességgel történik, azonban a monomer koncentrációjának csökkenésével előfordulhat, hogy olyan potenciálértéket érünk el, ahol zavaró elektrokémiai folyamatok indulnak el, a polimer irreverzibilis oxidációja (elektroaktivitásának elvesztése) is megtörténhet. Az áthaladt töltést az áramerősség és a polimerizációs idő ismeretében számíthatjuk ($Q = I \times t$), így a polimerizációt meghatározott töltéssűrűségig folytathatjuk.

Potenciosztatisztikus leválasztás során a munkaelektrodon állandó potenciált alkalmazunk, miközben időben követjük az áramerősség változását. A monomer oxidációs potenciáljának ismeretében célszerűen megválaszthatjuk az alkalmazott potenciál értékét, elkerülhetjük a nem kívánt mellékfolyamatok lejátszódását. Hátránya, hogy a réteg növekedése nem állandó sebességgel történik, ami kedvezőtlenül befolyásolhatja a polimer tulajdonságait. Az áthaladt töltés mennyiségét az áramerősség idő szerinti integrálásával kapjuk ($Q = \int_{t_0}^{t_v} I \, dt$).

Potenciodynamikus ciklizációval végzett polimerizáció során a munkaelektrodot úgy polarizáljuk, hogy állandó sebességgel változó potenciálkülönbséget háromszög függvény szerint kapcsolunk az elektródra, miközben az áramerősséget mérjük. A potenciálkülönbséget egy kiindulási értékről ($E_{\min}$) egy maximumig ($E_{\max}$) növeljük, ekkor az elektród anódként viselkedik és megfelelő potenciálértéknél (a monomer oxidációs potenciáljánál) megindul a monomer oxidációja. Ezt követően megfordul a potenciál változtatásának iránya, a már kialakult polimert redukáljuk, és a potenciál visszatér az $E_{\min}$ értékre. A potenciál változtatását különböző sebességekkel (pásztázási sebességek) végezhetjük. A **11. ábrán** a potenciodynamikus polimerizációnál (és a ciklikus voltammetriánál) a potenciál változtatására használt háromszög függvényt és az anilinre jellemző polimerizációs görbét láthatunk.

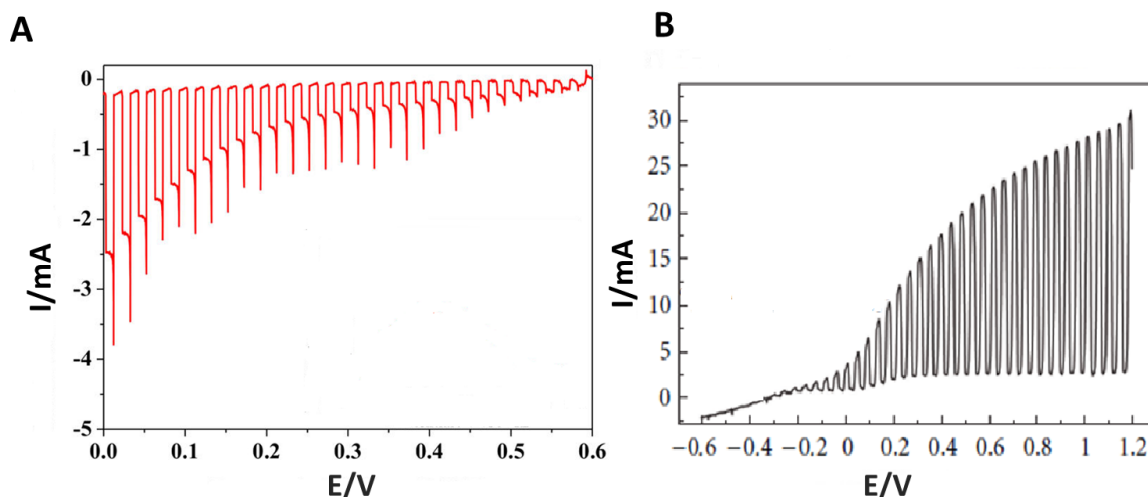


11. ábra: A háromszög függvény (A) és a potenciodynamikus polimerizáció (B)⁴¹

A voltammogramokon a monomer oxidációjához tartozó oxidációs csúcs mellett megjelennek a polimer redoxi átalakításához tartozó áramcsúcsok is. A növekvő polimer elektroaktivitásának és a réteg vastagságának változását mutatja, hogy a ciklusok előrehaladásával egyre nagyobbak mind az anódos, mind a katódos áramok.

3.1.2 Fotovoltammetria

A fotovoltammetria a félvezető elektródok és a felületükön lejátszódó fotoelektrokémiai folyamatok vizsgálatának alapvető és sok hasznos információt szolgáltató módszere. Fotovoltammetriás vizsgálatok során lineáris voltammogramokat veszünk fel: a munkaelektrod potenciálját állandó sebességgel változtatjuk, miközben a félvezető felületet meghatározott időközönként (5-10 s) periodikusan megvilágítjuk. A voltammogramok felvétele rendszerint kis pásztázási sebességgel történik (2 mV/s), így ezek a vizsgálatok kvázistacionárius méréseknek tekinthetők. A **12. ábrán** egy p- és egy n-típusú félvezetőre jellemző fotovoltammogramot láthatunk.



12. ábra: A p- (A) és n-típusú (B) félvezetőkre jellemző fotovoltammogramok^{42,43}.

A módszer elsődleges előnye, hogy gyakorlatilag egy mérés során rögzítjük a sötétben és a megvilágítás mellett mérhető voltammogramokat, így egyértelműen összehasonlíthatóvá válik a sötétben és a megvilágításkor jellemző elektrokémiai viselkedés. A fotoáram előjeléből következtethetünk a félvezető típusára: p-típusú félvezetők negatív, n-típusú félvezetők pozitív fotoáramot mutatnak. A mért sötét- és fotoáram nagysága, a fotoáram megindulásának potenciálja, a voltammogram és az egyes tranziensek alakja mind értékes információkat hordoznak⁴⁴.

Egy p-típusú félvezetőnél az a legpozitívabb (ill. n-típusúnál a legnegatívabb) potenciál, ahol a sötétáram és a fotoáram eltér egymástól a félvezető Fermi-szintjének energiájával van

összhangban, amennyiben a fotoelektronoknak az elektroaktív részecskére való jutásának nincsen kinetikai gátja. Ha az elektroaktív anyag kinetikailag nehezen redukálható, a fotoáramnak az indulási potenciálja a negatívabb értékek felé tolódik el. Ha a fotoáram nagysága a potenciál növelésével folyamatos növekedést mutat, az azt jelenti, hogy a töltéshordozók szeparációja és/vagy a redukciós folyamat nem elég hatékony. Ezzel szemben, ha a fotoáram egy adott potenciál elérése után egy állandó (telítési) értéket ér el, az a félvezetőn belüli hatékony töltéstranszportot jelzi.

A félvezető elektródok fotoelektrokémiai viselkedését stacionárius mérésekkel is vizsgálhatjuk. Ennek során adott potenciálon polarizáljuk a munkaelektrodot, miközben az áramot mérjük. A félvezető elektród felületét meghatározott időközönként (ami rendszerint hosszabb, mint fotovoltammetriás méréseknél) megvilágítjuk, így szintén egyszerre vizsgálhatjuk az elektród sötétben és fény hatására mutatott viselkedését. Ezekből a mérésekből információkat nyerhetünk a fotokatód stabilitásáról mind sötétben, mind pedig megvilágítás mellett (sötét- és fotoáram állandósága), illetve a görbe alakjából a folyamat kinetikájára következtethetünk. Ha a fényforrás bekapcsolásakor az áram azonnali növekedését egy jelentős csökkenés követi az azt mutatja, hogy az elektronok nem jutnak kellő hatékonysággal a redukálendő részecskére, míg ha azonnal állandó értékre áll be a fotoáram az a félvezető hatékony elektron-lyuk szeparációját bizonyítja (kis mértékű a rekombináció).

3.2. Gázkromatográfia-tömegspektrometria (GC-MS)

A gázkromatográfia-tömegspektrometria (GC-MS)⁴⁵ csatolt technika alkalmas illékony, nem hőérzékeny minták minőségi és mennyiségi elemzésére. A módszer jelentőségét az érzékenysége, kis mintaigénye biztosítja: megfelelően érzékeny detektor segítségével a szerves vegyületek akár nyomnyi mennyisége is kimutatható. A kromatográfiás elválasztás a komponensek két fázis (álló- és mozgófázis) közötti ismételt megoszlásán alapul. Gázkromatográfiában a mozgófázis (eluens) gáz, míg az állófázis lehet szilárd anyag vagy megosztófolyadék.

A hagyományos kromatográfiás technikák esetén minőségi információt csak az adott komponens retenciós viselkedése hordoz. Emiatt még tökéletes szeparáció esetén sem szolgáltatnak abszolút biztos minőségi azonosítást. Ezt az elválasztástechnikai (kromatográfiás) módszerek és a tömegspektrometria kombinálása adhatja. A GC-MS technikában a kromatográfiás oszlopról távozó elválasztott komponensek közvetlenül a tömegspektrométerbe jutnak. A tömegspektrométerbe jutó komponensek ionizálódnak

(esetleg fragmentálódnak), majd az analizátor az ionokat tömeg/töltés arányuk szerint elválasztja. Végül a detektor az analizátor által elválasztott adott idő alatt becsapódó ionok számát határozza meg.

A tömegspektrometriás detektálás minőségi információt szolgáltat, míg mennyiségi információt ismert koncentrációjú standard oldatokkal végzett előzetes kalibráció után a kromatogramon megjelenő csúcsok intenzitásából nyerhetünk. E módszer segítségével a polimer fotokatódokon lejátszódó CO₂ redukciós reakció során keletkező termékeket detektáltuk és analizáltuk.

A GC-MS vizsgálatokat Shimadzu GCMS-QP2010 SE készülékkel végeztük.

3.3. Kvarckristály mikromérleg (QCM)

A kvarckristály mikromérleg (QCM)⁴⁶ technika egy nagyon érzékeny tömegmérési módszer, mely a fordított piezoelektromos hatáson alapul. Segítségével akár nanogramm nagyságú tömegváltozás is mérhető. A piezoelektromos anyagok (melyek legismertebb képviselője a kvarc) meghatározott irányú mechanikai feszültség (deformáció) hatására polarizálódnak. A jelenség fordítottja is jelentkezik, miszerint elektromos térben ezek az anyagok deformálódnak. Változó feszültség hatására a piezoelektromos kristályok tömegüktől, méretüktől és kristálytani metszési irányuktól függően meghatározott sajátfrekvenciával rezegnek.

A rezgési sajátfrekvencia eltolódik, amennyiben megváltozik a kristály tömege, így a kristályra rakódó anyag tömegét a frekvenciaváltozásból (Δf) számíthatjuk a Sauerbrey-egyenlet értelmében: $\Delta f = -C \cdot f_0^2 \cdot \Delta m$, ahol C a műszerre jellemző állandó, f_0 a kristály saját rezgési frekvenciája, Δm a Δf -hez tartozó tömegváltozás.

A módszer kiválóan alkalmazható vékonyrétegek gázadszorpciós vizsgálatára. Amennyiben egy ilyen kristályt vékony aranybevonattal látunk el, annak a felületére elektrokémiai úton vezető polimer réteget választhatunk le. Ezt követően a vizsgálandó réteggel ellátott kristály frekvenciaváltozását mérjük inert (N₂), illetve az adszorbeálódó gázt (CO₂) tartalmazó atmoszférában (egymást követő adszorpciós/deszorpciós ciklusokat vizsgálunk). A frekvenciaváltozásból meghatározhatjuk az adszorbeálódott CO₂ tömegét, a vizsgálandó anyag gázadszorpciós kapacitását. Az így kapott Δm -t görbék lefutásából az adszorpció erősségére, reverzibilitására következtethetünk. A QCM vizsgálatokat egy Stanford Research Systems QCM-200 készülékkel végeztük.

3.4. Infravörös spektroszkópia (IR)

Infravörös spektroszkópiás mérések során a vizsgálandó mintát az infravörös hullámhossz-tartományba ($\nu=14000-20\text{ cm}^{-1}$) eső elektromágneses sugárzással hozzuk kölcsönhatásba. Az infravörös fény energiája a molekuláris rezgések és forgások tartományába esik, ezért ilyen hullámhosszú fény elnyelésekor megváltozik a molekula rezgési állapota. Az infravörös spektrumon (melyen a transzmittanciát vagy az abszorbananciát ábrázoljuk a besugárzó fény energiájának függvényében) az egyes sávok jellemzőek a molekula különböző kötéseire, atomcsoportjaira. Szilárd minták (vékonyrétegek, porok) esetén az infravörös spektrum felvételét gyakran diffúz reflexiós üzemmódban végzik (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transformation Spectroscopy–DRIFTS). Ennek során a minta által reflektált IR-sugárzást detektáljuk és analizáljuk.

Az infravörös spektroszkópia alkalmas lehet a polimer minták CO_2 adszorpciós tulajdonságainak a vizsgálatára is. A CO_2 az infravörös tartományban erős elnyeléssel rendelkezik. IR spektrumán két sáv jelenik meg, melyek az aszimmetrikus vegyértékrezgéshez és a szögdeformációs rezgésekhez rendelhetőek (ez utóbbiak degeneráltak, így azonos hullámszámnál jelennek meg).

Adszorpciós vizsgálatokhoz a minta spektrumát először felvesszük inert atmoszférában. Ezt követően CO_2 -ra cseréljük az atmoszférát, amikor megtörténik az adszorpció. Ez után inert atmoszférában ismét felvesszük a spektrumot. Az adszorpció előtti és utáni spektrumból (illetve a különbségi spektrumból) kvalitatív információt szerezhetünk a CO_2 adszorpciójáról. Fizisorpció esetén magához a CO_2 -hoz tartozó sávok jelennek meg a spektrumon⁴⁷, míg ha kemisorpció történik, új funkciós csoportokhoz rendelhető sávokat figyelhetünk meg. Ekkor információt szerezhetünk a kemisorpció mechanizmusáról is.

3.5. Felhasznált vegyszerek

A polimerek szintéziséhez:

- anilin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$; $M_r=93,13$; Reanal)
- pirrol ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$; $M_r=67,09$; Sigma-Aldrich)
- 3,4-etiléndioxi-tiofén ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$; $M_r=142,1$; Bayer AG)
- N-metilanilin ($\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$; $M_r=107,15$; Sigma-Aldrich)
- kénsav (95-98% H_2SO_4 ; $M_r=98,08$; Sigma Aldrich)
- nátrium-dodecil-szulfát ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$; $M_r=288,38$; VWR International)
- perklórsav 70% (HClO_4 ; $M_r=100,46$; Molar Chemicals)

Fotoelektrokémiai vizsgálatokhoz:

- vízmentes nátrium-szulfát (Na_2SO_4 ; $M_r=142,04$; Finomvegyszer Szövetkezet Budapest)
- nátrium-hidrogén-karbonát (NaHCO_3 ; $M_r=84,01$; Reanal)
- szén-dioxid gáz min.99% (CO_2 ; $M_r=44,01$; Messer)
- nitrogén gáz 99,995% (N_2 ; $M_r=28,00$; Messer)

GC-MS vizsgálatokhoz

- ioncserélő gyanta (Amberlite® IRN150, Sigma Aldrich)

Az elektródok tisztításához:

- hidrogén-peroxid (30% H_2O_2 ; $M_r=34,01$, VWR Chemicals)
- kénsav (95% H_2SO_4 ; $M_r=98,08$; VWR International)
- aceton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$; $M_r=58,08$; VWR Chemicals)

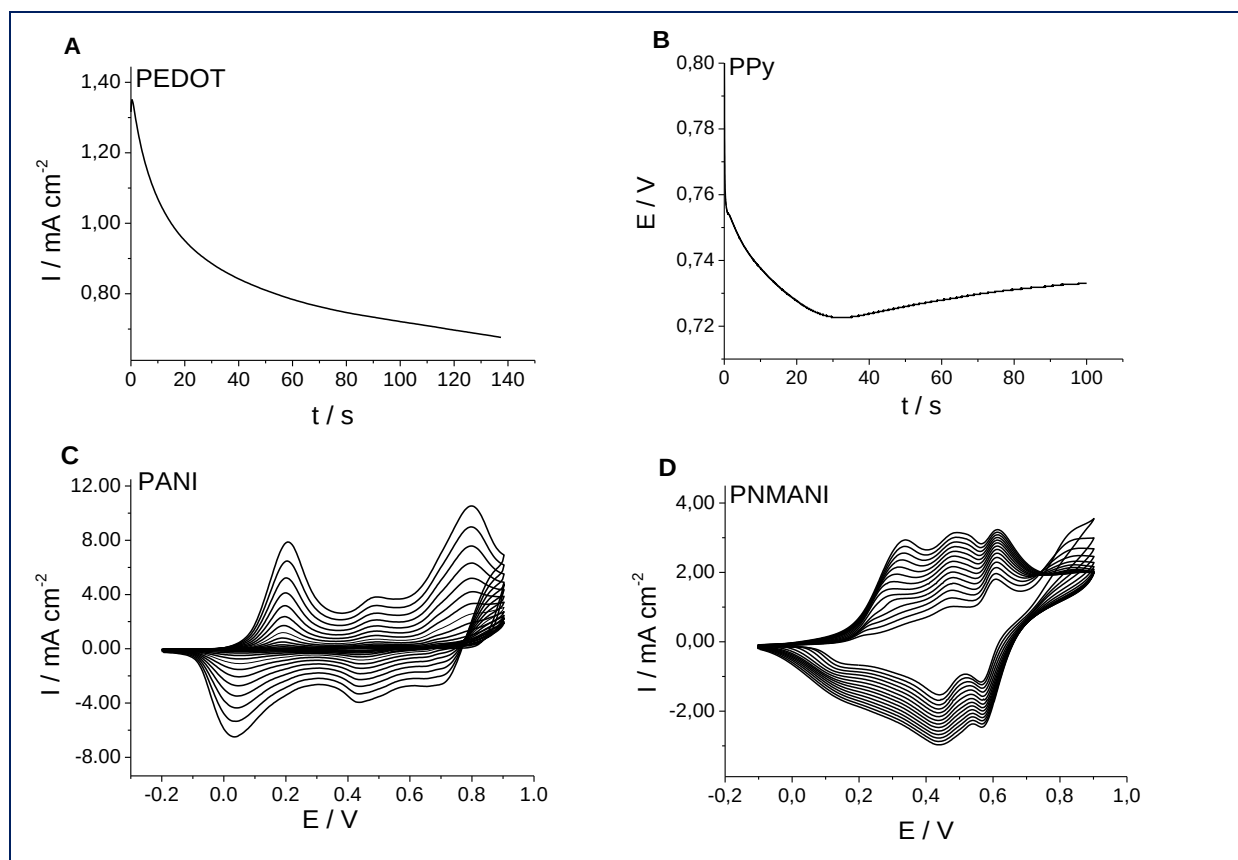
A monomereket a polimerek előállítása előtt minden esetben frissen desztilláltuk. A vizes oldatok készítéséhez Millipore Direct UV készülékkel készített ioncserélt vizet használtunk, melynek fajlagos ellenállása $18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}$.

4. Kísérleti rész

4.1. A vizsgált vezető polimer rétegek és szintézisük

Munkám során négy különböző vezető polimer fotoelektrokémiai tulajdonságait vizsgáltuk annak a megállapítása érdekében, hogy a vezető polimerek alkalmazhatók-e fotokatódként fotoelektrokémiai CO_2 redukcióban. Ezek a polimerek a poli(3,4-etiléndioxitiofén) (PEDOT), a polipirrol (PPy), a polianilin (PANI) és a poli(N-metilanilin) (PNMANI) voltak.

A vizsgált polimerek közül három (PANI, PNMANI, PPy) nitrogén tartalmú polimer, míg a PEDOT nitrogén atomot nem tartalmaz (9. ábra). Szakirodalmi adatok szerint a N-tartalmú polimerek a CO_2 jelenleg ismert legjobb szilárd fázisú adszorbensei között vannak^{4,39} és feltételezhetően a jó CO_2 -adszorpciós képességgel rendelkező fotokatódok mutatnak jelentős fotoelektrokatalitikus aktivitást a CO_2 redukciójában. A kiválasztott polimerek párhuzamos fotoelektrokémiai és adszorpciós vizsgálatával fényt deríthetünk a vezető polimer elektródokon lejátszódó fotoelektrokémiai CO_2 redukció mechanizmusára, illetve a vezető polimerek szerkezete és fotoelektrokatalitikus aktivitása közötti összefüggésre.

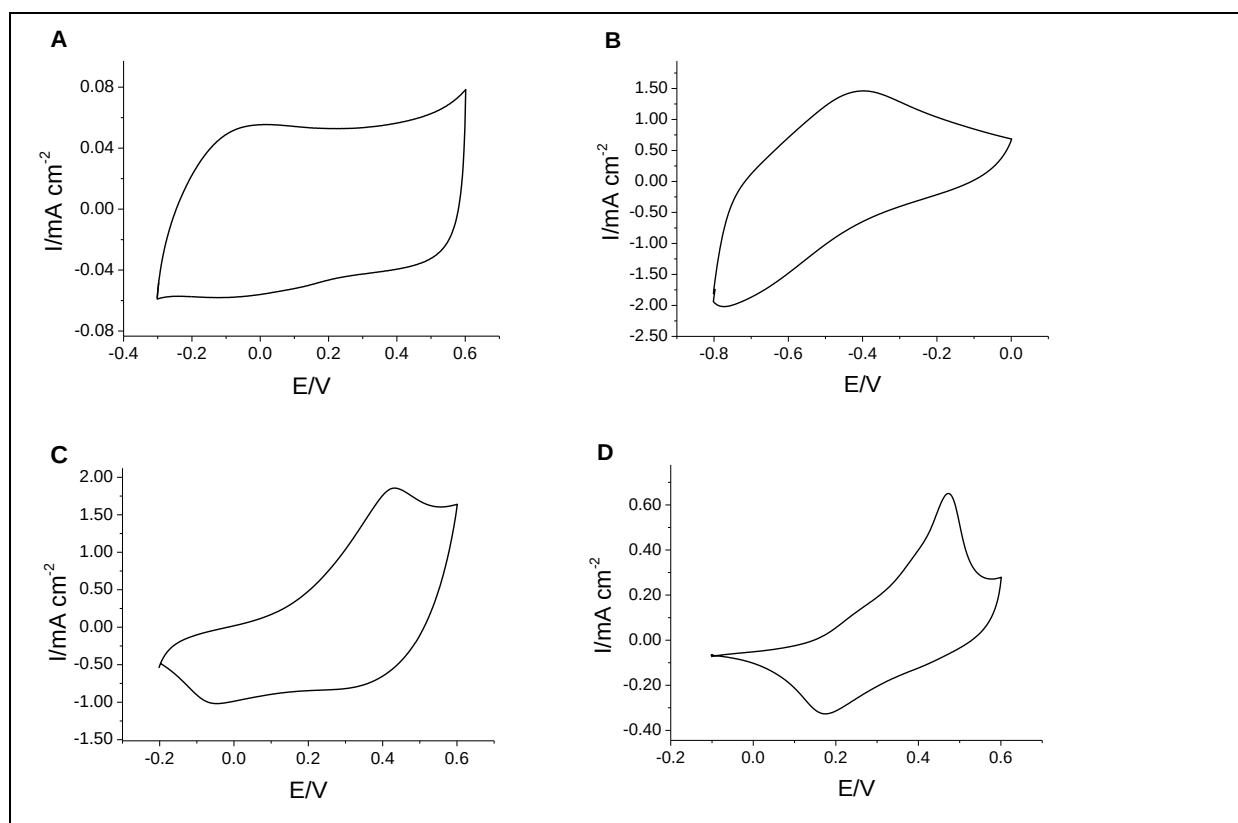


13. ábra: A vizsgált polimer rétegek elektroszintézise során kapott polimerizációs görbék.

(A): 0,01 M EDOT; 0,05 M Na-dodecil-szulfát; $E = 1,1\text{V}$. (B): 0,1 M pirrol; 0,1 M Na-dodecil-szulfát; $i = 3\text{mA/cm}^2$ (C): 0,2 M anilin; 0,5 M H_2SO_4 ; 100 mV/s; 15 ciklus (D): 0,1 M N-metilanilin; 1 M HClO_4 ; 100 mV/s; 20 ciklus

A polimer vékonyrétegek szintézisét elektrokémiai úton az adott monomert és megfelelő elektrolitot tartalmazó oldatból végeztük arany munkaelektrodra a szakirodalomban fellelhető szintézismódszerek alapján (**13. ábra**). Egyes esetekben a szintézis körülményeinek optimalizálására volt szükség. A PEDOT esetén potenciosztatikus, PPy esetén galvanosztátikus, a PANI és PNMANI esetén pedig potenciodynamikus polimerizációt alkalmaztunk. A polimerizációs görbék jó egyezést mutatnak a szakirodalmi adatokkal^{14,48,49}. A kapott polimer rétegek makroszkopikusan homogének, jól tapadnak az elektród felületére. Az így előállított módosított elektródokat közvetlenül elektrokémiai módszerekkel vizsgáltuk.

Az előállított polimerek elektrokémiai viselkedésének megismerése érdekében ciklikus voltammetriás méréseket végeztünk. A ciklikus voltammogramokat – a később bemutatott fotovoltammetriás vizsgálatok során is alkalmazott 0,1 M koncentrációjú Na₂SO₄ háttélelektrolitban vettük fel 50 mV/s pásztázási sebességgel.



14. ábra: A polimer rétegek ciklikus voltammogramjai 0,1 M Na₂SO₄ oldatban 50 mV/s pásztázási sebességgel (A): PEDOT, (B): PPy, (C): PANI, (D): PNMANI

A ciklikus voltammogramok alakja, illetve a megjelenő redoxi csúcsok jellemzők az egyes polimerekre^{14,48,49}. A voltammogramokon jól látható a polimerek elektroaktivitásának potenciáltartománya is. A PANI és a PNMANI redoxi átalakítása az elektrontranszfer mellett protontranszferrel is együtt jár, így elektrokémiai viselkedésük nagymértékben pH-függő. Erősen savas közegben mutatott jó elektroaktivitásuk a pH növekedésével jelentősen csökken,

valamint a voltammogramok alakja is torzul. Ez okozza az általunk felvett voltammogramok alakjának eltérését az általában a szakirodalomban közlöttől.

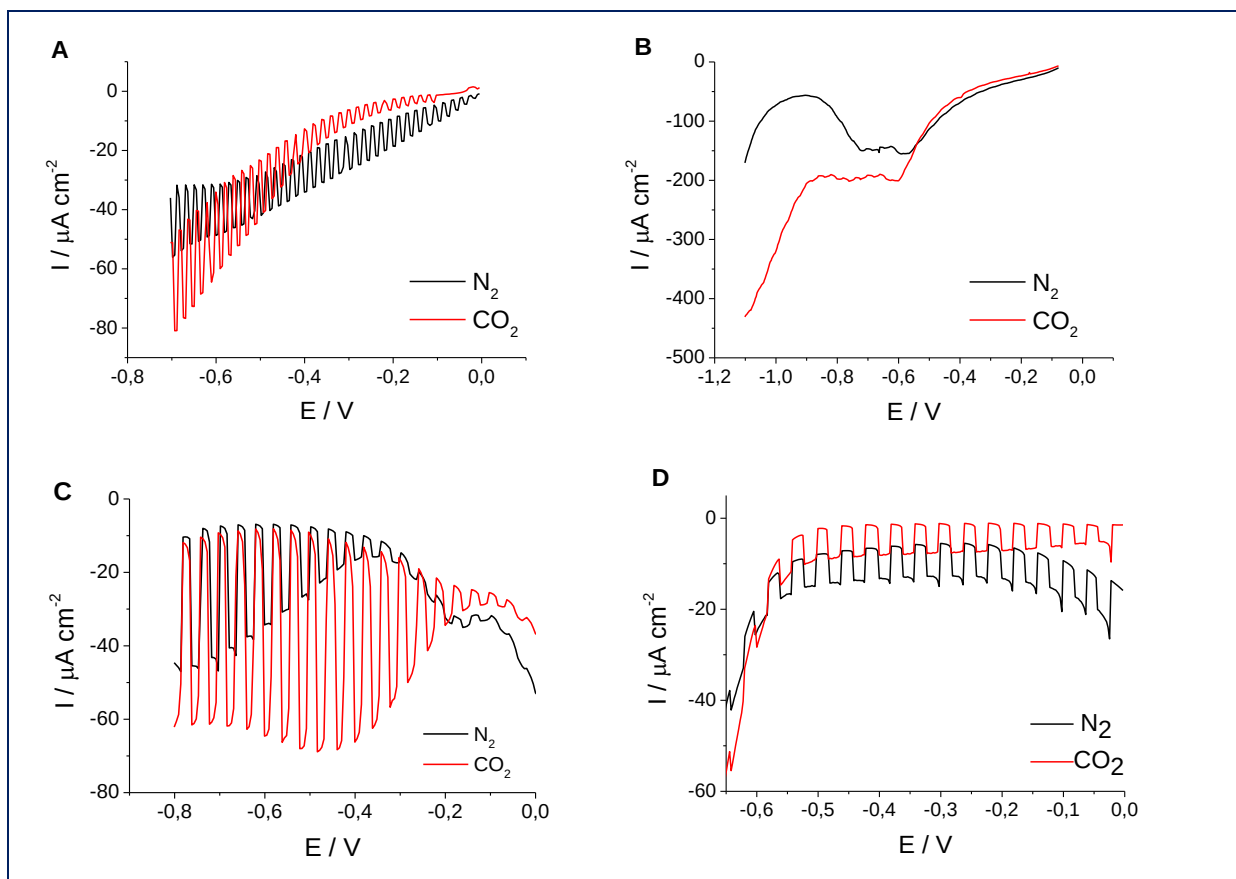
4.2. A polimer elektródok fotovoltammetriás vizsgálata

A vezető polimer elektródok CO_2 redukcióban mutatott fotoelektrokatalitikus aktivitásának elsődleges vizsgálatát fotovoltammetriával végeztük. Redukciós folyamat lévén a munkaelektrodot katódosan polarizáltuk és adott időközönként (5 illetve 10 s) egy lámpa segítségével világítottuk meg az elektród felületét. Ennek megfelelően egy mérés során rögzítettük a sötétben és a megvilágítás során kapott voltammogramokat, illetve megfigyelhettük a félvezető elektród válaszát a fényforrás be- és kikapcsolására.

A vezető polimereken, mint p-típusú félvezetőkön, redukciós fotoáram jelentkezik. Fény hatására a vegyértéksávból a vezetési sávba kerülő elektronok a félvezető/oldat határfelületen az oldatban lévő redukálható komponensre kerülnek, míg a vegyértéksávban visszamaradó lyukak a katódos polarizáció miatt a külső áramkörön keresztül az ellenelektrodra jutnak. Ez a folyamat okozza a fotoáram megjelenését.

Mindegyik vizsgált polimer esetén CO_2 atmoszférában és inert (N_2) atmoszférában is felvettük a voltammogramokat a CO_2 redukcióban mutatott aktivitás feltérképezése céljából. Ennek érdekében a fotovoltammogramok felvétele előtt a zárt cellában az oldatba 30 percen át buborékkoltattunk N_2 , illetve CO_2 gázt. A különböző minőségű polimerek esetén a különböző kémiai összetétel, szerkezet, eltérő sávpozíciók miatt a fotovoltammogramok is jelentős eltérést mutatnak. A következő ábrán a N_2 és CO_2 atmoszférában felvett fotovoltammogramokat mutatom be összehasonlítva az egyes elektródokon. A voltammogramok felvételét minden esetben 2 mV/s pásztázási sebességgel végeztük.

Az egyes vezető polimerek voltammogramjainak összehasonlításával (**15. ábra**) azt állapíthatjuk meg, hogy a PEDOT, a PPy és a PNMANI N_2 és CO_2 atmoszférában mutatott fotoelektrokémiai viselkedése nem mutat jelentős eltérést. Továbbá a PPy vizsgálatánál fotoáram megjelenését sem tapasztaltuk (vagy legalábbis a sötétben mutatott elektroaktivitás elfedte azt). Ezek alapján azt mondhatjuk, hogy ez a három polimer vizsgálati körülményeink között nem mutat fotoelektrokatalitikus aktivitást a CO_2 redukciójában. (A PPy N_2 és CO_2 atmoszférában tapasztalt sötétben mutatott elektroaktivitásának vizsgálata további érdekes terület lehet.)



15. ábra: A vezető polimer elektródok fotovoltammetriás vizsgálata N_2 és CO_2 atmoszférában, 0,1 M Na_2SO_4 oldatban 2 mV/s pásztázási sebességgel. A: PEDOT, B: PPY, C: PANI, D: PNMNI

Ezzel szemben a polianilin esetén drasztikus eltérést láthatunk a N_2 , illetve CO_2 atmoszférában felvett voltammogramok között. A sötétben mért áram mindkét esetben közel zérus, ami azt mutatja, hogy a vizsgált potenciáltartományon (-0,2 V alatt) a polimer már teljesen redukált állapotban van, illetve egyéb elektrokémiai redukciós folyamat nem zajlik le. A tapasztalt eltérés megvilágítás hatására jelentkezik.

Fotoáramot mind N_2 , mind pedig CO_2 atmoszférában tapasztalunk. N_2 atmoszférában a fotoáram az egyre negatívabb potenciállal fokozatosan növekszik. Ez azt mutatja, hogy a fény hatására keletkező töltéshordozók szeparációja pozitívabb potenciálokon még nem elég hatékony, de az egyre negatívabb redukciós potenciál kedvez ennek a folyamatnak. Ekkor egyéb redukálható komponens hiányában (nitrogénnel telített Na_2SO_4 -oldat) a fotoáram egyértelműen az oldatban lévő hidrogénionok redukciójához köthető. Az egyszerűség kedvéért a továbbiakban erre a folyamatra a protonredukció kifejezést használom, de valójában az oldatban jelen lévő oxóniumionok, illetve a hidrogénkötéssel egymáshoz kapcsolódó vízmolekula-asszociátumok protonált formájának redukcióját értem rajta.

A PANI elektródon CO_2 atmoszférában a fotovoltammogramok alakja, illetve a mért fotoáramok nagysága is jelentős eltérést mutat. A fotoáram a -0,3– (-0,6) V tartományon

telítési értéket ér el. Az ekkor mért fotoáram-értékek a N₂ atmoszférában mértnek kb. háromszorosa. A vizsgált tartomány végén a fotoáram kis mértékben csökken, de még ekkor is jelentősen meghaladja a CO₂ hiányában mértet.

A megnövekedett fotoáram a megváltozott oldatösszetétel miatt előtérbe kerülő protonredukcióval, illetve megjelenő CO₂ redukciós folyamatokkal magyarázható. Egyrészt az oldat pH-ja csökken a CO₂ kémiai oldódása miatt (a CO₂-dal telített 0,1 M Na₂SO₄-oldat pH-ja 4,0±0,1), ami protonredukció sebességét növeli. A kémiai reakciók hajtóereje a reakció szabadentalpia csökkenése. Az elektrokémiai reakciók reakció szabadentalpiája ($\Delta_r G$) a cellareakcióhoz tartozó elektromos potenciálkülönbséggel (a cellareakció potenciállal, E_{cell}) egyezik meg: $\Delta_r G = -zFE_{\text{cell}}$, ahol z a redoxi reakcióban részt vevő elektronok száma, F a Faraday állandó. A félcella reakció potenciálja kifejezhető a Nernst-egyenlettel, ami protonredukció ($2H^+ + 2e^- = H_2$) esetén a következő:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(H_2)}{aH^+{}^2}.$$

(R : moláris gázállandó, F : Faraday-állandó, T : abszolút hőmérséklet, a : adott komponens aktivitása)

Azaz a hidrogénion-koncentráció növelésével (pH csökkenése) a cellareakció potenciálja nő, a reakció szabadentalpia pedig csökken, vagyis a reakció hajtóereje növekszik.

A CO₂ atmoszférában tapasztalt fotoáram-növekedés másik oka az oldatban levő és az elektród felületén adszorbeálódott CO₂-nak a fotoelektrokémiai redukciója. A fenti fotovoltammogramok értékelése alapján ezt a két folyamatot nem tudjuk egymástól egyértelműen elkülöníteni, nagy valószínűséggel a két folyamat együttesen jelentkezik. Ennek igazolására és a két folyamat elkülönítése érdekében – a következő fejezetben bemutatásra kerülő – további fotoelektrokémiai méréseket végeztünk.

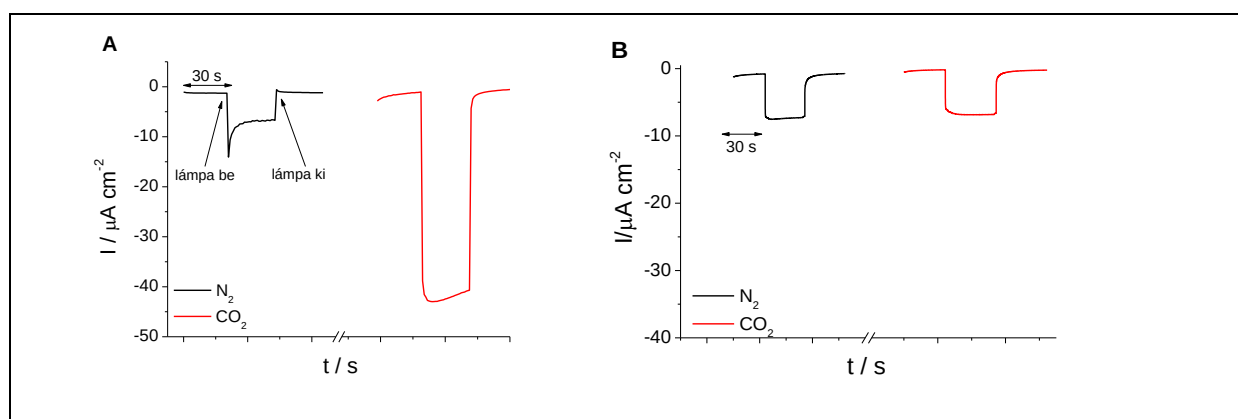
Az előbbi fotovoltammetriás vizsgálatok alapján egyértelműen látszik, hogy a különböző minőségű polimerek eltérő fotoelektrokatalitikus CO₂ redukciós tulajdonságokkal rendelkeznek. Annak érdekében, hogy megállapítsuk, mi állhat a PANI és a másik három vizsgált vezető polimer jelentősen különböző fotoelektrokémiai viselkedése mögött, további vizsgálatokat végeztünk. Feltételezéseink szerint alapvetően három szerkezeti tulajdonság lehet jelentős hatással a vezető polimerek fotoelektrokémiai CO₂ redukciós aktivitására: a polimer sáv szerkezete, saját elektrokémiai jellemzői, illetve CO₂ adszorpciós tulajdonságai.

A szerkezet és a fotoelektrokatalitikus hatás közötti összefüggés felderítése érdekében célszerűen először a PANI és a PNMNI részletes összehasonlító vizsgálatát végeztük el. A két polimer mindössze a N-atomhoz kapcsolódó metil-csoportban különbözik egymástól, így

ezekkel a vizsgálatokkal azonnali információt szerezhetünk arról, milyen hatással van a N-atom kémiai környezetének változása a CO₂ redukciós tulajdonságokra.

4.3. A PANI és a PNMANI részletes fotoelektrokémiai vizsgálata

A PANI és a PNMANI további fotoelektrokémiai vizsgálata során stacionárius méréseket végeztünk. A munkaelektrodot -0,3 V-on polarizáltuk, miközben 30 másodperces időintervallumokban mértük az átfolyó áramot sötétben, illetve megvilágítás mellett N₂ és CO₂ atmoszférában. A **16. ábrán** egy-egy ilyen ciklus látható a PANI és a PNMA esetén.

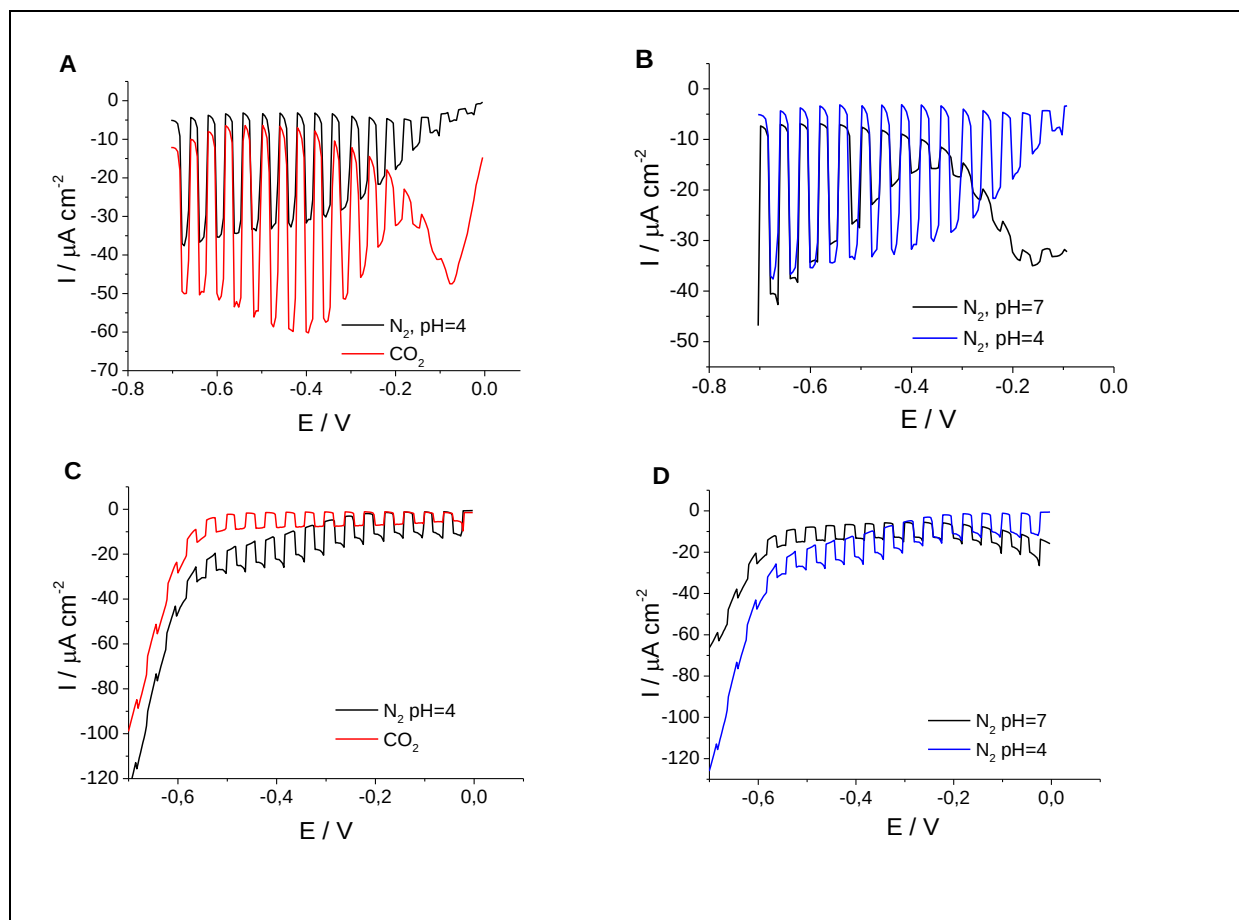


16. ábra: Stacionárius vizsgálatok a PANI (A) és PNMANI (B) fotokatódok esetén 0,1 M Na₂SO₄ oldatban N₂ és CO₂ atmoszférában

A PANI esetén a fotoáram mintegy négyszeres értéket vesz föl CO₂ jelenlétében, a N₂ atmoszférában mérthez képest. Ez a jelentős fotoáram-növekmény valamilyen eltérő, CO₂ hiányában nem jelentkező redukciós folyamatra utal. A tranziens áramcsúcs alakja is különbözik a két esetben. N₂ atmoszférában a lámpa bekapcsolásakor az áram hirtelen növekedést követően azonnal csökkenni kezd, CO₂ jelenlétében pedig rögtön stabilizálódik egy közel állandó értéken. Ez azt jelzi, hogy CO₂ jelenlétében sokkal hatékonyabb az elektron-lyuk szeparáció és/vagy a lejátszódó redukciós folyamat. Fontos megjegyezni, hogy a -0,3 V (vs. Ag/AgCl) a legtöbb CO₂ redukciós reakció termodinamikai potenciáljához képest lényegesen pozitívabb érték (**1. táblázat**). Vagyis, ha ezen a potenciálon valóban lejátszódik a CO₂ fotoelektrokémiai redukciója, az kizárólag a fény energiájának a hatására történik, és nem igényel extra elektromos energiát.

A PNMANI stacionárius vizsgálata során kapott fotoáram N₂, és CO₂ atmoszférában is mindössze néhány mikroamper. A CO₂ jelenléte nem növeli a fotoáram-sűrűséget, vagyis ekkor nem jelentkezik további fotoelektrokémiai redukciós folyamat. Ezek a stacionárius mérések szintén azt bizonyítják, hogy a PNMANI nem mutat fotoelektrokatalitikus aktivitást a CO₂ redukciójában.

Annak érdekében, hogy a CO₂ atmoszférában végzett mérések során egyértelműen elkülönítsük egymástól a protonredukciót, illetve a CO₂ redukcióját, további fotovoltammetriás méréseket végeztünk a két polimer réteg esetén. A fotovoltammogramokat felvettük egy olyan 0,1 M Na₂SO₄ oldatban is, melyben a pH-t előzetesen a CO₂-dal telített Na₂SO₄ oldat pH-jával megegyező értékre ($4,0 \pm 0,1$) állítottuk be. Az ilyen körülmények között kapott fotovoltammogramokat a **17. ábrán** láthatjuk, összehasonlítva a CO₂ atmoszférában (A), illetve a N₂-atmoszférában közel semleges pH-n mérttel (B).



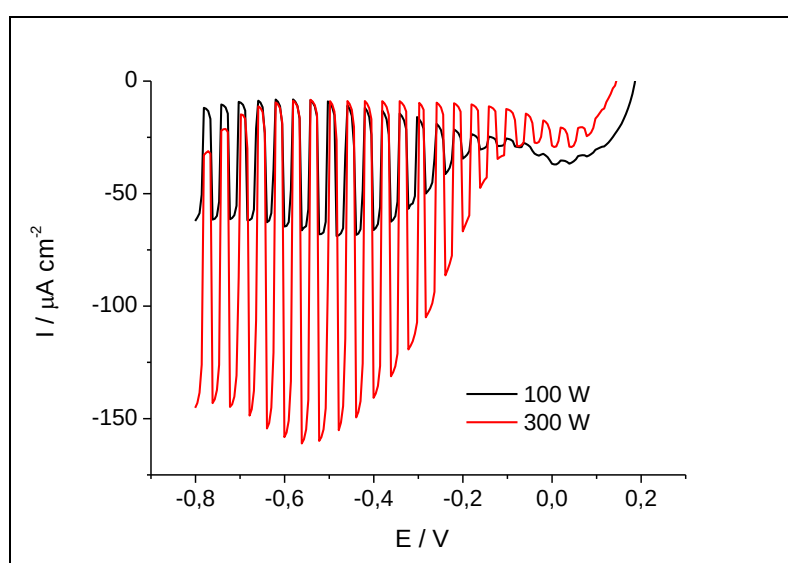
17. ábra: (A): A PANI fotovoltammogramja CO₂ atmoszférában 0,1 M Na₂SO₄-oldatban és N₂ atmoszférában 0,1 M pH=4 Na₂SO₄ oldatban. (B): A PANI fotovoltammogramja semleges és 4-es pH-jú 0,1 M Na₂SO₄ oldatban. (C): A PNMANI fotovoltammogramja CO₂ atmoszférában 0,1 M Na₂SO₄-oldatban és N₂ atmoszférában 0,1 M pH=4 Na₂SO₄ oldatban. (D): A PNMANI fotovoltammogramja semleges és 4-es pH-jú 0,1 M Na₂SO₄ oldatban.

A polianilin esetén a N₂-nel telített $4,0 \pm 0,1$ pH-jú oldatban felvett voltammogramon kisebbek a mért fotoáramok a CO₂ atmoszférában mérthez képest (**17/A ábra**). Továbbá a voltammogram alakja sem változik lényegesen a közel semleges nitrogénis közegben felvetthez képest, nem jelentkezik a CO₂ atmoszférában megfigyelt telítési jelleg (**17/B ábra**). Vagyis ezen voltammogramok összevetése egyértelműen azt mutatja, hogy a CO₂ atmoszférában bekövetkező jelentős fotoáram-növekedés nem magyarázható kizárólag az oldat hidrogénion-tartalmának növekedése következtében előtérbe kerülő protonredukcióval,

hanem a polianilin fotokatód felületén biztosan megtörténik a CO₂ fotoelektrokémiai redukciója is.

A PNMANI esetén nem láthatunk jelentős változást a három, különböző körülmény között felvett voltammogram között (17/C,D). Ezen, és az előbb bemutatott fotoelektrokémiai mérések alapján egyértelműen kijelenthetjük, hogy a PNMANI fotokatód felületén nem történik meg a CO₂ fotoelektrokémiai redukciója.

A PANI esetén továbbá azt is megvizsgáltuk, hogy hogyan hat a fény intenzitásának növelése a CO₂ redukciós fotoáramokra. Ezért felvettük a PANI elektród fotovoltammogramját CO₂ atmoszférában, háromszoros fényintenzitás mellett is (18. ábra).



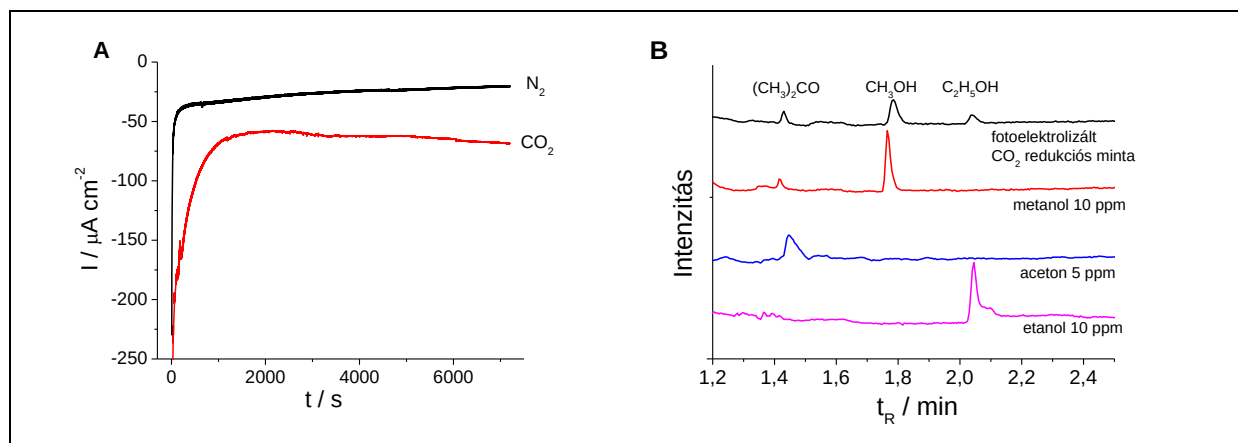
18. ábra: A fényintenzitás hatása a CO₂ redukciós fotoáramokra a PANI elektród esetén.

Jól látható, hogy a fény intenzitásának növelése drasztikusan növeli a CO₂ redukciós fotoáramokat. A -0,3– (-0,6) V tartományban a nagyobb fényintenzitás mellett háromszoros a fotoáram. A nagyobb fényintenzitás mellett mért fotoáram-sűrűség értékek összemérhetőek a szervesetlen félvezetők esetén tapasztaltakkal is⁷. Továbbá a fotoáram megindulásának a potenciálja ekkor kb. 0,1 V. Ez sokkal pozitívabb érték a legtöbb CO₂ redukciós reakció termodinamikai potenciáljánál (1. táblázat). Ez a mérés azt bizonyítja tehát, hogy a fotoáram nem a polimer vékonyréteg által limitált, hanem a fényintenzitás növelése tovább képes növelni a fotoelektrokémiai reakció sebességét, hatékonyságát.

4.4. A CO₂ redukciós termékek detektálása

A polianilin fotokatód alkalmazása során tapasztalt fotoelektrokatalitikus aktivitás vizsgálatát a redukció során keletkező termékek analízisével folytattuk. Ennek érdekében hosszú idejű stacionárius méréseket végeztünk. Ekkor CO₂-dal telített NaHCO₃-oldat

elektrolízisét végeztük két órán keresztül $-0,4$ V potenciálon a fotokatód folyamatos megvilágítása mellett. A fotoelektrolízis során kapott kronoamperometriás görbén (**19/A ábra**) láthatjuk, hogy a fotoáram mind N_2 , mind pedig CO_2 atmoszférában stabil marad végig a két órás elektrolízis során, a PANI fotolektróaktivitásából nem veszít ez időtartam alatt. A fotoáram N_2 atmoszférában kb. háromszoros a CO_2 atmoszférában mérthez képest.



19. ábra: A: PANI fotokatód alkalmazásakor a hosszú idejű fotoelektrolízis során kapott kronoamperometriás görbe CO_2 -dal telített 0,1 M $NaHCO_3$ -oldatban. B: A CO_2 redukciós termék és a különböző standard oldatok kromatogramjai. (Az egyes minták kromatogramjai egymáshoz képest el vannak tolv.)

A két órás fotoelektrolízist követően a folyadékfázisból vettünk mintát a termékek analíziséhez. A minőségi analízist GC-MS technikával végeztük. A kromatográfiás mérést megelőzően szükséges volt a folyadék minta tisztítása a zavaró ionok eltávolítása céljából. Az oldatban jelen lévő ionok elszennyezik, illetve telítik a kromatográfiás oszlopot, ami zavarja a megbízható analízist. A minták tisztítását ioncserével végeztük, a kationok és anionok cseréjére egyaránt alkalmas ioncserélő gyantával egy éjszakán keresztül kevertettük a mintát.

A fotoelektrolizált minta kromatogramját összevetve az ismert koncentrációjú standard oldatok kromatogramjaival, a mintában jól láthatóan megjelennek az acetonehoz, a metanolhoz és az etanolhoz rendelhető csúcsok (**19/B ábra**). Továbbá azt állapíthatjuk meg, hogy fő terméként a metanol képződik, mellette az etanol és az aceton csak kisebb mennyiségben van jelen. Azonban a termékek pontosabb detektálása és a fotoelektrolízis során az időfüggő keletkezésük vizsgálata a fotoelektrokémiai mérési körülményeink további optimalizálását (pl. nagyobb méretű, jól zárható kvarc cella kialakítása) igénylik.

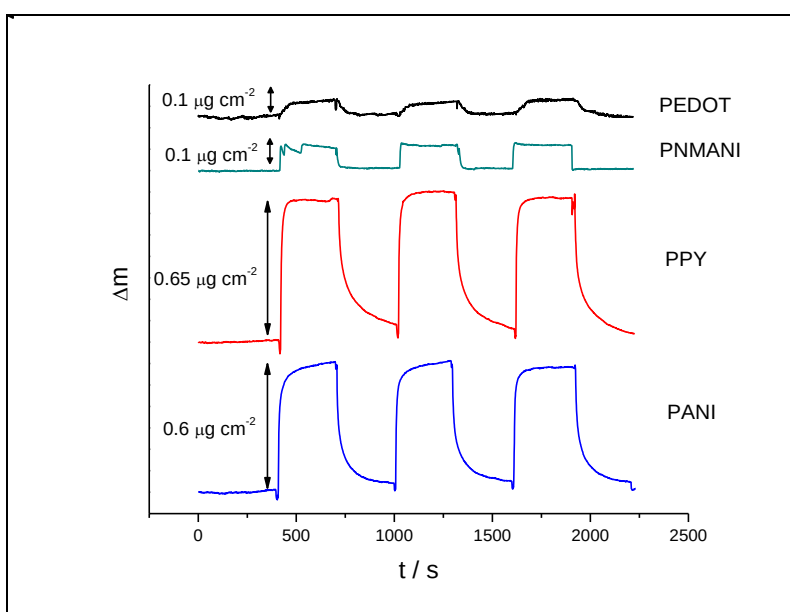
4.5. A polimer vékonyrétegek CO_2 adszorpciós tulajdonságainak vizsgálata kvarckristály mikromérleg (QCM) technikával

Annak érdekében, hogy az előbbi eltéréseket közelebbről értelmezhesük, a vezető polimerek CO_2 adszorpciós tulajdonságait is vizsgáltuk, először kvarckristály mikromérleg

segítségével. A módszer előnye, hogy közvetlenül vékonyrétegek vizsgálhatók vele, így pontos információt nyerhetünk a polimer elektródok adszorpciós sajátságairól.

A QCM vizsgálatokhoz a polimereket egy arany bevonattal ellátott kvarc kristály (elektród) felületére választottuk le elektrokémiaailag, azonos körülmények között, mint a fotoelektrokémiai vizsgálatokhoz előállított rétegeket. Az elektroszintézist minden esetben 100 mC/cm^2 töltéssűrűség eléréséig folytattuk, így a rétegek közel azonos vastagságúak. A szintézist követően a vezető polimer rétegeket elektrokémiai úton redukáltuk, majd vákuum alatt 60°C -on szárítottuk.

Az adszorpciós mérések során a polimerrel módosított kristály frekvenciaváltozását először 15 percig nitrogén atmoszférában mértük, majd öt perces ciklusonként cseréltük a N_2 és a CO_2 atmoszférát a frekvenciaváltozás folyamatos detektálása közben. Így három egymást követő adszorpciós/deszorpciós ciklust vizsgáltunk. Öt perc alatt N_2 és CO_2 atmoszférában egyaránt közel állandó értéket vett fel a kristály rezgési frekvenciája. A N_2 és CO_2 atmoszférában mért frekvenciakülönbségekből, az érzékenység ismeretében meghatározható a CO_2 adszorpció hatására bekövetkező tömegváltozást. A négy polimer QCM vizsgálata során kapott tömegváltozás-idő görbéket a **20. ábrán** mutatom be.



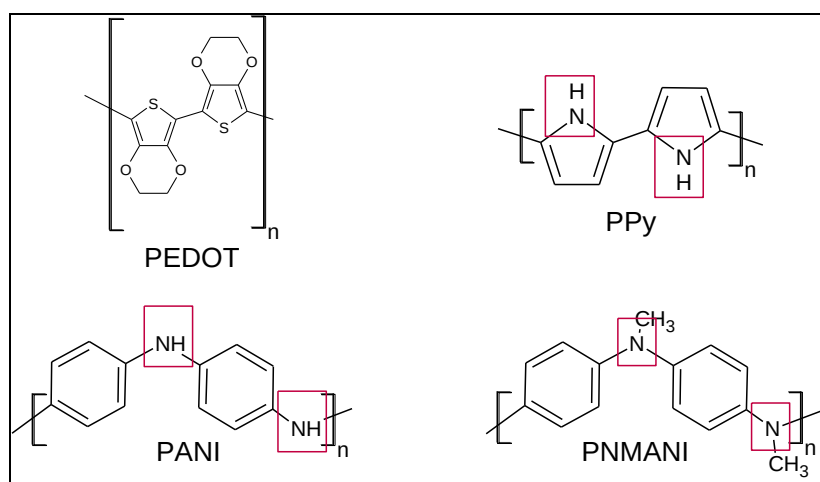
20. ábra: A három egymást követő adszorpciós/deszorpciós ciklus során a QCM vizsgálatokkal kapott tömegváltozás-idő görbék a négy vezető polimer esetén.

Mind a CO_2 , mind a N_2 atmoszférában mért tömegváltozások mindegyik polimernél több adszorpciós ciklust követően is közel ugyanarra az értékre állnak vissza, vagyis az adszorpció mind a négy polimer esetén reverzibilisnek tekinthető. Jól látható, hogy a PEDOT és a PNMANI CO_2 adszorpció miatt bekövetkező tömegváltozása igen kis érték ($0,1 \mu\text{g/cm}^2$).

Ezt a PPy és a PANI CO₂ jelenlétében mért tömegváltozása lényegesen meghaladja, a tömegváltozás ekkor 0,65 illetve 0,60 µg/cm². Ebből arra következtethetünk, hogy a PPy és a PANI jóval nagyobb CO₂ adszorpciós kapacitással rendelkezik a másik két polimerhez képest.

Nemcsak a tömegváltozás mértéke tér el a két esetben (PEDOT, PNMANI és PPy, PANI), hanem a görbék lefutása is különböző. A CO₂-ot kis mértékben adszorbeáló polimereknél (PEDOT, PNMANI) a CO₂ atmoszféra N₂ atmoszférára való cseréje esetén a tömeg hirtelen csökkenését tapasztaljuk, vagyis a CO₂ deszorpciója nagyon gyorsan megtörténik. Ezzel szemben a jó adszorpciós képességű polimereknél (PANI, PPy) a deszorpció sokkal hosszabb időt vesz igénybe, N₂ atmoszférában viszonylag lassan állandósul a tömeg. Ez a szubsztrát molekula erősebb kötődését mutatja. Vagyis a PEDOT és a PNMANI a CO₂-ot nagy valószínűséggel csak fizisorpcióval köti, míg a PPy és a PANI esetén feltételezhetően reverzibilis kemisorpció is történik.

A polimerek eltérő adszorpciós tulajdonságainak hátterében az eltérő kémiai összetételük, illetve szerkezetük állhat (**21. ábra**). A PEDOT a négy vizsgált polimer közül az egyetlen, amelyik nem tartalmaz N-atomot. A PANI és a PPy szekunder N-atomot tartalmaz (kapcsolódik hozzá H-atom). A PPy esetén a N-atom az aromás gyűrűben van, míg a PANI esetén a láncban, két aromás gyűrű között helyezkedik el. A PNMANI tercier N-atomot tartalmaz, H-atom nem kapcsolódik hozzá.



21. ábra: A vizsgált vezető polimerek szerkezete.

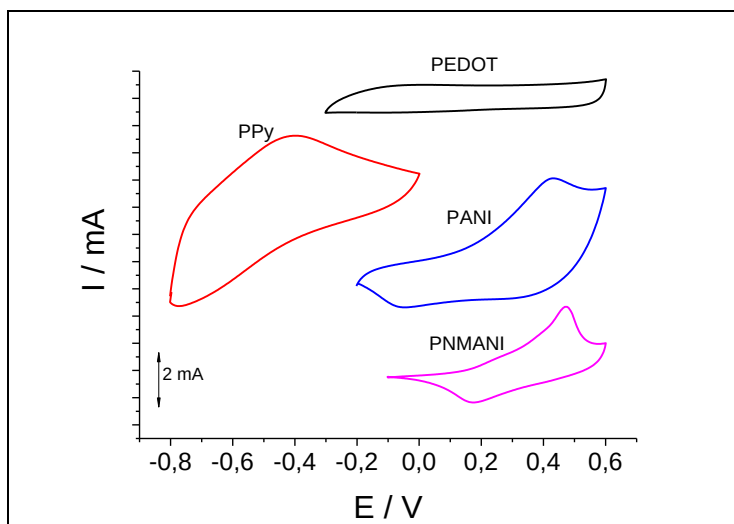
A polimerek CO₂ adszorpciós tulajdonságait és szerkezetüket összevetve azt állapíthatjuk meg, hogy azok a vezető polimerek rendelkeznek jó CO₂ adszorpciós képességgel, melyek olyan N-atomot tartalmaznak, amihez H-atom is kapcsolódik.

A négy vizsgált polimer eltérő CO₂ adszorpciós képessége magyarázatot adhat a CO₂ fotoelektrokémiai redukciójában mutatott eltérő viselkedésre. A PANI jelentős

fotoelektrokatalitikus redukciós aktivitására a jó CO_2 adszorpciós képessége szolgálhat magyarázatként. A CO_2 -ot csak kis mértékben adszorbeáló PNMANI és a PEDOT viszont nem alkalmas fotokatód a CO_2 fotoelektrokémiai redukciójában. Ezekből a tapasztalatokból arra következtethetünk, hogy a vezető polimer fotokatódok nagy CO_2 adszorpciós kapacitása elengedhetetlen feltétele a jó CO_2 redukciós fotoelektrokémiai tulajdonságaiknak.

A PPy annak ellenére, hogy jó adszorpciós tulajdonságokkal rendelkezik, nem mutatkozott alkalmasnak a fotoelektrokémiai CO_2 redukcióban. Sáv szerkezetét tekintve termodinamikailag alkalmas fotoelektrokémiai CO_2 redukcióra, hiszen vezetési sávja a CO_2 redukciós reakciók termodinamikai potenciálja fölött helyezkedik el (**4. ábra**). Tehát arra a kérdésre, hogy a PPy miért nem mutat fotoelektrokatalitikus aktivitást a CO_2 redukciójában, más magyarázatot kell találni.

A **22. ábrán** látható, hogy azon a potenciáltartományon, ahol a fotovoltammetriás méréseinket végeztük (0–(-0,7) V) a PPy még nincs teljesen redukált állapotban, szemben a másik három vezető polimerrel. Ismert, hogy a vezető polimerek akkor viselkednek p-típusú félvezetőként, ha teljesen redukált állapotban vannak. A PPy-nál tehát a fotoáram- és a CO_2 redukciós fotoelektrokémiai aktivitás hiánya első sorban azzal magyarázható, hogy a vizsgált potenciáltartományon még nem tekinthető p-típusú félvezetőnek és a réteg saját (sötétben mutatott) elektrokémiai viselkedése dominál.

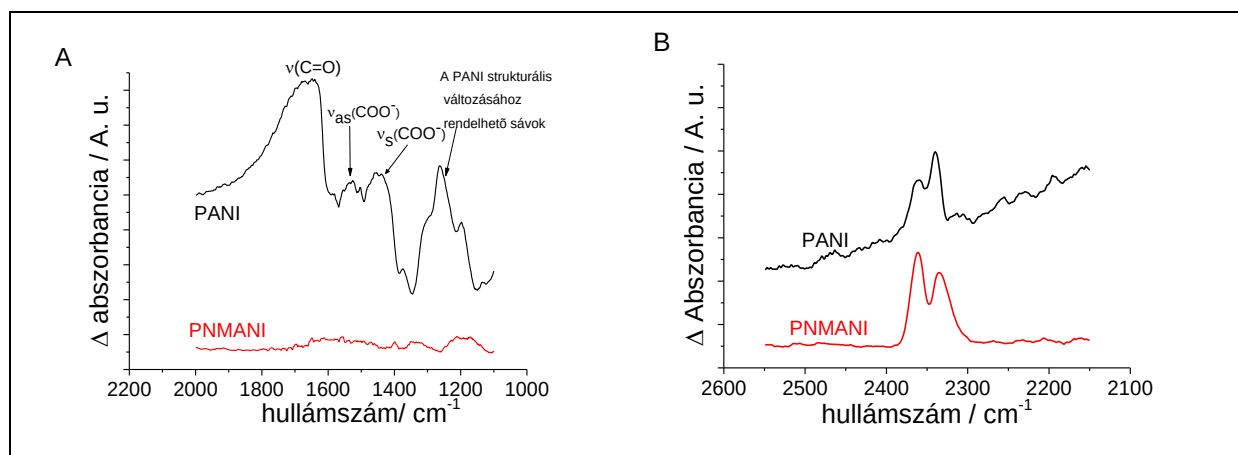


22. ábra: A vizsgált vezető polimerek elektroaktivitásának tartománya. (A voltammogramok az y tengely mentén el vannak tolva, valamint a PEDOT és PNMANI esetén az áramokat ötszörös illetve kétszeres értékre növeltük a jobb láthatóság érdekében. Az eredeti voltammogramok a 14. ábrán láthatóak.)

4.6. A PANI és PNMANI CO₂ adszorpció vizsgálata infravörös spektroszkópiával

Annak érdekében, hogy megismerjük a vezető polimerek CO₂ adszorpciójának a mechanizmusát, a PANI és PNMANI esetén a CO₂ adszorpciót infravörös spektroszkópiával is vizsgáltuk. Ezzel a módszerrel kvalitatív információkat szerezhettünk az adszorpcióról.

A vizsgálatokat platina lemezre leválasztott polimer vékonyrétegeken végeztük, diffúz reflexiós üzemmódban. A polimerek szintézise azonos körülmények között zajlott, mint az elektrokémiai mérésekhez készített vékonyrétegeké. Háttér spektrumként a polimerek inert (He) atmoszférában 30 perces előkezelést (200°C-on hevítés) követően felvett infravörös spektrumát használtuk. Ezt követően CO₂ atmoszférában mértük a spektrumokat, így a különbségi spektrumokon kemisorpció esetén a CO₂ adszorpciója miatt megjelenő új funkciós csoportokhoz rendelhető sávokat és/vagy a polimer szerkezetében bekövetkező változások következtében kifejlődő új sávokat láthatunk. Fizisorpció esetén magához a CO₂ molekulához rendelhető sávok jelenhetnek meg. A **23/A ábrán** a PANI és a PNMANI infravörös spektrumát láthatjuk a CO₂-dal való 5 perces kölcsönhatást követően.



23. ábra: A PANI és PNMANI infravörös spektruma a CO₂-dal való kölcsönhatást követően. A kemisorpció (A) és a fizisorpció (B) miatt megjelenő sávok.

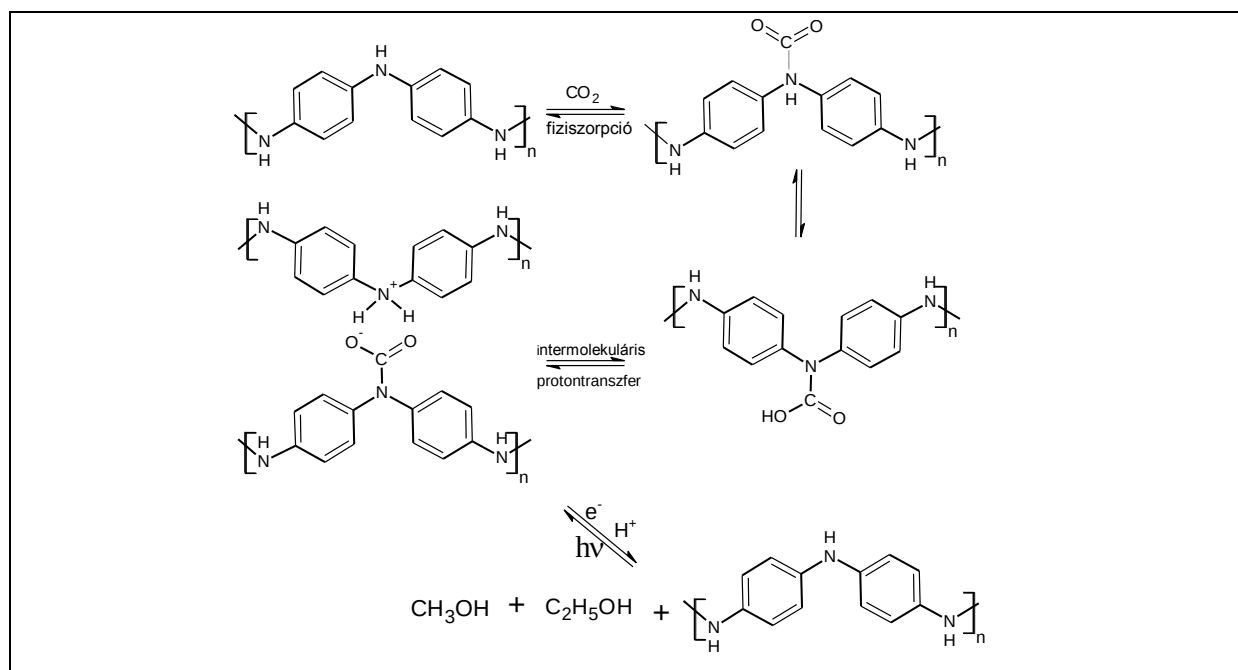
Jól látható, hogy míg a PNMANI spektrumán nincs számottevő változás CO₂ hatására, addig a PANI esetén új sávok jelennek meg az 1400-1900 cm⁻¹ hullámszám-tartományban. Ezek a sávok a karbaminsav karbonilcsoportjának ($\nu(\text{C}=\text{O}) = 1680 \text{ cm}^{-1}$), illetve a belőle deprotonálódással képződő karbamátion karboxilát csoportjának vegyértékrezgéseire ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1530 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1450 \text{ cm}^{-1}$) rendelhetők. Továbbá a különbségi spektrumon magának a polimer szerkezetének a változásához köthető sávok is láthatók. Ezekből arra következtethetünk, hogy a PANI CO₂-dal való kölcsönhatásakor kemisorpció történik, melynek során karbaminsav, illetve karbamátion keletkezik. Ez a tapasztalat egyezést mutat a

szakirodalomban fellelhető primer, illetve szekunder amin csoportokat tartalmazó (nem vezető) polimerek feltételezett CO₂ adszorpciós mechanizmusával⁵⁰.

A CO₂ fiziszorpciójához rendelhető sávok a **23/B** ábrán láthatóak. Ezeknek a spektrumoknak a felvétele úgy történt, hogy a mérőcellát a CO₂ atmoszférát követően héliummal öblítettük át annak érdekében, hogy a gáztérben lévő CO₂-ot eltávolítsuk és jelét ne detektáljuk. Ekkor mindkét polimer esetén a fiziszorpcióval a polimerhez kötődő CO₂ molekulákhoz rendelhető sávokat figyelhetünk meg. A CO₂ aszimmetrikus vegyértékrezgésének⁴⁷ (2349 cm⁻¹) hullámszám-tartományában megjelenő sávok intenzitása a két polimernél közel azonos, tehát a PANI jelentősebb CO₂ adszorpciós kapacitásának oka egyértelműen a kemiszorpció.

Ezek a vizsgálatok azt mutatják, hogy a PANI és a CO₂ között reverzibilis kémiai reakció történik. Az adszorpciós tulajdonságokat a PNMANI-val összehasonlítva kitűnik, hogy a kemiszorpció feltétele, hogy a nitrogénatomhoz hidrogénatom is kapcsolódjon, vagyis a polimer primer, vagy szekunder amin csoportot tartalmazzon. Összevetve ezeket a tapasztalatokat a fotoelektrokémiai mérések eredményével, ezt egyúttal a fotoelektrokémiai CO₂ redukció egyik feltételének is tekinthetjük. A kemiszorpció következtében a CO₂ hosszabb időt tölt az elektród felületén, ami megkönnyíti az egyidejű protonátmenettel járó többelektronos redukciók lejátszódását, vagyis a többelektronos redukciós termékek (alkoholok) képződését.

A kapott eredmények alapján a fotoelektrokémiai CO₂ redukciót megelőző CO₂ adszorpció általunk feltételezett mechanizmusa a PANI fotokatód esetén a **24. ábrán** látható.



24. ábra: A CO₂ adszorpció feltételezett mechanizmusa a PANI fotokatód felületén.

4.7. Konklúzió és kitekintés

A vezető polimerek előbb bemutatott CO₂ redukciós fotoelektrokémiai tanulmányozása és az azzal összefüggésben végzett CO₂ adszorpciós vizsgálatok rávilágítottak arra, hogy mi lehet a feltétele a vezető polimer fotokatódokon végbemenő fotoelektrokémiai CO₂ redukciónak. Összefoglalva, alapvetően három kritériumnak kell megfelelniük a polimereknek:

1. A vezetési sávjuk potenciálja negatívabb legyen a CO₂ redukciós reakciók termodinamikai potenciáljánál.
2. Azon a potenciáltartományon, ahol a vizsgálatokat végezzük, a polimer teljesen redukált állapotban legyen (a vegyérték sávjának potenciálja megfelelően pozitív legyen). Ellenkező esetben a polimer saját elektrokémiai viselkedése fog dominálni (PPy esete).
3. A polimer rendelkezzen jó CO₂ adszorpciós kapacitással, vagyis tartalmazzon primer vagy szekunder amin csoportot, amely részvételével kemisorpció történhet.

Amennyiben ezek közül a feltételek közül valamelyik nem teljesül, az adott vezető polimer nem mutat fotoelektrokatalitikus CO₂ redukciós aktivitást.

A dolgozatomban bemutatott vizsgálataink nem optimalizált körülmények között zajlottak, de a PANI esetén még így is jelentős fotoelektrokatalitikus hatást tapasztaltunk. Ismert, hogy a nanostrukturált vagy pórusos szerkezetű félvezetőkben még hatékonyabb az elektron-lyuk párok képződése, a töltéstranszport és a töltéstranszfer. Ezért további terveink között szerepel a fotoelektrokémiai mérési körülmények optimalizálása mellett nanoszerkezetű vezető polimerek előállítása és azok vizsgálata a CO₂ fotoelektrokémiai redukciójában. Ezt követően távolabbi tervként szervesetlen félvezető/vezető polimer hibrid rendszerek kialakítását szeretnénk megvalósítani, melyek szinergikus hatás következtében még nagyobb hatékonysággal működhetnek a redukciós folyamatban.

5. Összefoglalás

Tudományos diákköri munkám során sikeresen valósítottuk meg első alkalommal CO_2 fotoelektrokémiai redukcióját vezető polimer fotokatódokon. Négy vezető polimert vizsgáltunk a redukciós folyamatban: a PEDOT-ot, a PPy-t, a PANI-t, illetve a PNMANI-t. Az elsődleges CO_2 redukciós fotoelektrokémiai vizsgálatokat fotovoltammetriás módszerrel végeztük. A N_2 és CO_2 atmoszférában felvett fotovoltammogramok alapján azt állapítottuk meg, hogy a PEDOT, a PPy és a PNMANI vizsgálati körülményeink között nem, azonban a PANI igen jelentős fotoelektrokatalitikus aktivitást mutat a redukciós folyamatban.

Annak érdekében, hogy megállapítsuk, mi állhat a különböző vezető polimerek eltérő fotoelektrokatalitikus viselkedése mögött, elvégeztük az egymástól szerkezetileg csupán egy metil csoportban különböző PANI és a PNMANI részletes fotoelektrokémiai vizsgálatát. A PANI esetén CO_2 atmoszférában egyértelműen elkülönítettük egymástól a protonredukciót és a CO_2 redukcióját. Megállapítottuk, hogy a CO_2 atmoszférában megnövekedett fotoáramokat, illetve a N_2 atmoszférához képest a voltammogramok eltérő alakját egyértelműen a CO_2 fotoelektrokémiai redukciója okozza. Stacionárius mérések során CO_2 atmoszférában a fotoáram lényegesen meghaladta a N_2 atmoszférában mértet. Az áram tranziensek alakja azt mutatta, hogy CO_2 jelenlétében a fény hatására keletkező töltéshordozók szeparációja igen hatékony, a fotoelektronok gyorsan a szubsztrát molekulára kerülnek. A PANI esetén redukciós termékként alkoholokat sikerült kimutatnunk.

A PNMANI N_2 és CO_2 atmoszférában különböző körülmények között felvett fotovoltammogramjai nem mutattak jelentős eltérést, valamint a kronoamperometriás vizsgálatok során sem tapasztaltunk fotoáram-növekedést CO_2 jelenlétében. Ezek alapján egyértelműen kijelenthettük, hogy a PNMANI nem rendelkezik CO_2 redukciós fotoelektrokatalitikus aktivitással.

A polimerek szerkezete és CO_2 redukciós fotoelektrokatalitikus hatása közötti összefüggés felderítése érdekében a vezető polimerek CO_2 adszorpciós tulajdonságait szintén első alkalommal vizsgáltuk. A QCM módszerrel több egymást követő adszorpciós/deszorpciós ciklus során kapott tömegváltozás-idő görbék a PANI és a PPy lényegesen nagyobb CO_2 adszorpciós képességét mutatták a PEDOT-hoz és a PNMANI-hoz képest. Megállapítottuk, hogy jó adszorpciós képességgel a N-tartalmú polimerek rendelkeznek, közülük is azok, melyekben a N-atomhoz H-atom is kapcsolódik. A PEDOT kis mértékű CO_2 adszorpciója magyarázatot adott a fotoelektrokémiai CO_2 redukciós inaktivitására. A PPy esetén viszont nem az adszorpció hiánya miatt nem tapasztaltuk a

fotoelektrokémiai redukciót, hanem azért, mert a vizsgált potenciáltartományon még nem viselkedik p-típusú félvezetőként.

A N-tartalmú polimerek CO₂ adszorpciós mechanizmusának felderítése érdekében a PANI és PNMANI esetén további adszorpciós vizsgálatokat végeztünk. Az infravörös spektroszkópiás mérések alapján megállapítottuk, hogy a PANI és a CO₂ kölcsönhatása során kemisorpció is történik, míg a PNMANI esetén csupán fizisorpció tapasztalható. A kemisorpció során karbaminsav, illetve karbamátion képződik, miközben a PANI protonálódik.

A polimerek párhuzamos fotoelektrokémiai és CO₂ adszorpciós vizsgálatával rávilágítottunk arra a három fontos kritériumra, amelyeknek a vezető polimereknek meg kell felelniük annak érdekében, hogy fotokatódként alkalmazhatóak legyenek a CO₂ fotoelektrokémiai redukciójában.

Munkánk alapját képezheti újszerű, eddig még nem vizsgált, vezető polimereken alapuló fotoelektrokémiai CO₂ redukciós rendszerek kidolgozásának. Elektrokémiai úton a vezető polimerekből igen nagy felületű rétegeket lehet kialakítani, melyek alkalmazásával a későbbiekben ipari méretekben is hasznosíthatóvá válhatnak ezek a rendszerek.

6. Irodalomjegyzék

- (1) Dr. Pieter Tans, NOAA/ESRL (www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/) and Dr. Ralph Keeling, S. I. of O. (scrippsco2.ucsd.edu/). Megtekintve: 2014 10.26.
- (2) National Climatic Data Center. No Title <http://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-global-temperature>. Megtekintve: 2014.04.10.
- (3) Olajire, A. a. *J. CO2 Util.* **2013**, 3-4, 74.
- (4) Goeppert, A.; Czaun, M.; Surya Prakash, G. K.; Olah, G. A. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 7833.
- (5) Kumar, B.; Llorente, M.; Froehlich, J.; Dang, T.; Sathrum, A.; Kubiak, C. P. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, 63, 541.
- (6) Junfu, L.; Baozhu, C. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 324, 191.
- (7) Rajeshwar, K.; de Tacconi, N. R.; Ghadimkhani, G.; Chanmanee, W.; Janáky, C. *ChemPhysChem* **2013**, 14, 2251.
- (8) Barton, E. E.; Rampulla, D. M.; Bocarsly, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 6342.
- (9) Mortimer, R. J.; Dyer, A. L.; Reynolds, J. R. *Displays* **2006**, 27, 2.
- (10) Mayer, A. C.; Scully, S. R.; Hardin, B. E.; Rowell, M. W.; Mcgehee, M. D. **2007**, 10, 28.
- (11) Inzelt, G. *J. Solid State Electrochem.* **2010**, 14, 225.
- (12) Janáky, C.; Rajeshwar, K. *Prog. Polym. Sci.* **2014**.
- (13) Belabed, C.; Abdi, a.; Benabdelghani, Z.; Rekhila, G.; Etxeberria, a.; Trari, M. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, 38, 6593.
- (14) Janáky, C.; Endro $\square$ di, B.; Berkesi, O.; Visy, C. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 19338.
- (15) Bencsik, G.; Lukacs, Z.; Visy, C. *Analyst* **2010**, 135, 375.
- (16) Ogura, K.; Endo, N.; Nakayama, M. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, 3801.
- (17) Zhang, A.; Zhang, W.; Lu, J.; Wallace, G. G.; Jun, C. *Electrochem. Solid- State Lett.* **2009**, 12, E17.
- (18) Wang, W.-N. *Aerosol Air Qual. Res.* **2014**, 14, 533.
- (19) Jitaru, M. *J. Univ. Chem. Technol. Metall.* **2007**, 42, 333.
- (20) Costentin, C.; Robert, M.; Savéant, J.-M. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 2423.
- (21) Sánchez-Sánchez, C. M.; Montiel, V.; Tryk, D. A.; Aldaz, A.; Fujishima, A. *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1917.

- (22) Keith, J. A.; Carter, E. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7580.
- (23) Aresta, M. *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*; Aresta, M., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2010; pp. 291–311.
- (24) Rajeshwar, K. In *Encyclopedia of Electrochemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007; pp. 1–53.
- (25) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*; 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc., 2001; pp. 745–760.
- (26) Tan, M. X.; Laibinis, P. E.; Nguyen, S. T.; Kesselman, J. M.; Stanton, C. E.; Lewis, N. S. In *Progress in Inorganic Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc., 1994; pp. 21–144.
- (27) Le, M.; Ren, M.; Zhang, Z.; Sprunger, P. T.; Kurtz, R. L.; Flake, J. C. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, E45.
- (28) Aurian-Blajeni, B. Halmann, M. Manassen, J. *Sol. Energy Mater.* **1983**, *8*, 425.
- (29) Ghadimkhani, G.; de Tacconi, N. R.; Chanmanee, W.; Janaky, C.; Rajeshwar, K. *Chem. Commun. (Camb)*. **2013**, *49*, 1297.
- (30) Ikeda, S.; Saito, Y.; Yoshida, M.; Noda, H.; Maeda, M.; Ito, K. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1989**, *260*, 335.
- (31) Oh, Y.; Hu, X. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2253.
- (32) Cole, E. B.; Lakkaraju, P. S.; Rampulla, D. M.; Morris, A. J.; Abelev, E.; Bocarsly, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11539.
- (33) Barton, E. E.; Rampulla, D. M.; Bocarsly, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6342.
- (34) Malinauskas, A. *Synth. Met.* **1999**, *107*, 75.
- (35) Guerrero, A.; Haro, M.; Bellani, S.; Antognazza, M. R.; Meda, L.; Gimenez, S.; Bisquert, J. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3666.
- (36) Ogura, K.; Endo, N.; Nakayama, M.; Ootsuka, H. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 4026.
- (37) Smith, R. D. L.; Pickup, P. G. *Electrochem. commun.* **2010**, *12*, 1749.
- (38) Rabbani, M. G.; El-kaderi, H. M. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1551.
- (39) Wang, J.; Huang, L.; Yang, R.; Zhang, Z.; Wu, J.; Gao, Y.; Wang, Q.; O'Hare, D.; Zhong, Z. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3478.
- (40) Goeppert, A.; Czaun, M.; May, R. B.; Prakash, G. K. S.; Olah, G. A.; Narayanan, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20164.
- (41) Kerte, V.; Inzelt, G.; Pruneanu, S.; Csaho, E.; Lora, È. *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 2305.
- (42) Zhang, Z.; Dua, R.; Zhang, L.; Zhu, H.; Zhang, H.; Wang, P. *ACS Nano* **2013**, *7*, 1709.

- (43) Beranek, R. *Adv. Phys. Chem.* **2011**, 2011, 1.
- (44) McHardy, J.; Haber, F. *Electrochemistry of Semiconductors and Electronics Processes and Devices*; Noyes Publications, 1992; pp. 217–222.
- (45) Kálmán, B. *Az analitikai kémia alapjai*; Semmelweis Kiadó, 1999; pp. 567–603.
- (46) Inzelt, G. *Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei II.*; Nemzeti Tankönyvkiadó Budapest, 1999; pp. 18–29.
- (47) Arean, C. O.; Delgado, M. R.; Bulánek, R.; Frolich, K. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, 316, 532.
- (48) Janáky, C.; Kormányos, A.; Visy, C. *J. Solid State Electrochem.* **2011**, 15, 2351.
- (49) Planes, G. a.; Rodriguez, J. L.; Miras, M. C.; Pastor, E.; Barbero, C. a. *Electrochim. Acta* **2014**, 122, 39.
- (50) Pan, X.; Wang, G.; Lay, C. L.; Tan, B. H.; He, C.; Liu, Y. *Sci. Rep.* **2013**, 3, 1.

Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőimnek; **Dr. Visy Csaba** professor emeritusnak és **Dr. Janáky Csaba** egyetemi tanársegédnek, hogy bekapcsolódhattam a csoportban folyó tudományos kutató munkába, valamint, hogy Tudományos Diákköri Dolgozatom elkészítése során mindvégig segítettek szakmai tudásukkal, tapasztalataikkal.

Továbbá szeretnék köszönetet mondani:

Endrődi Balázs egyetemi tanársegédnek a kísérleti munka, különösen a CO₂ adszorpciós mérések során nyújtott segítségével, illetve, hogy kérdéseimmel bármikor fordulhattam hozzá.

Kormányos Attila PhD hallgatónak a témában nyújtott sok hasznos szakmai tanácsáért és javaslataiért, valamint a szakirodalmazás során nyújtott segítségével.

Samu Gergely és **Varga András** PhD hallgatóknak, hogy a munkám során felmerülő problémáimmal, kérdéseimmel mindig fordulhattam hozzájuk.

Ábrahámné Baán Kornélia kutatónak az IR mérések kivitelezéséért.

Puskás Róbert PhD hallgatónak a GC-MS mérések során nyújtott segítségével.

A **Magyar Tudományos Akadémiának**, az MTA-SZTE „Lendület” Fotoelektrokémiai kutatócsoportnak nyújtott támogatásáért.